

Série A, n° 3825

N° d'ordre :

4676

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Christian PINAZZI

1^{re} THÈSE

Hydroxydes et peroxydes mésodiphényldihydroanthracéniques

2^e THÈSE : *Propositions données par la Faculté*

Soutenues le 26 Avril 1949 devant la Commission d'examen :

MM. DUPONT

Président

LUCAS

CHAMPETIER

} *Examineurs*

MASSON & C^{ie}, ÉDITEURS

120, boulevard Saint-Germain

P A R I S — 1 9 6 2

Série A, n° 3825

N° d'ordre :

4676

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Christian PINAZZI

1^{re} THÈSE

Hydroxydes et peroxydes mésodiphényldihydroanthracéniques

2^e THÈSE : *Propositions données par la Faculté*

Soutenues le 26 Avril 1949 devant la Commission d'examen :

MM. DUPONT

Président

LUCAS

CHAMPETIER

} *Examineurs*



MASSON & C^{ie}, ÉDITEURS

120, boulevard Saint-Germain

PARIS — 1962

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen

M. A. CHATELET

PROFESSEURS

L. BLARINGHEM	T	Botanique.	DUPONT	T	Théories chimiques.	Max MORAND	Physique.	
G. JULIA	T	Analyse supérieure et algèbre supérieure.	VALIRON	T	Calcul différentiel et calcul intégral.	ARNULF	Optique appliquée.	
A. DENJOY	T	Théorie des Fonctions et Topologie.	BARRABE	T	Géologie structurale et géologie appliquée.	A. THOMAS	Évolution des êtres organisés.	
L. LUTAUD	T	Géographie physique et géologie dynamique.	VAVON	T	Analyse et mesures chimiques.	SOLLEILLET	Physique.	
E. DARMOIS	T	Enseignement de physique.	PRÉVOST	T	Chimie organique.	FORTIER	Mécanique expérimentale des fluides.	
Robert LÉVY	T	Physiologie comparée.	BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	DANJON	T	Astronomie.
Henri VILLAT	T	Mécanique des fluides et applications.	CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	FROMAGEOT	Chimie biologique.	
Ch. JACOB	T	Géologie.	WYART	T	Minéralogie.	LAPORTE	Physique générale et radioactivité.	
P. PASCAL	T	Chimie générale.	MANGENOT	T	Biologie végétale.	JANET	Mathématiques générales.	
M. FRÉCHET	T	Calcul des probabilités et physique mathém.	P. AUGER	T	Physique quantique et relatif .	PETIT	T	Biologie maritime.
M ^{me} RAMART-LUCAS	T	Chimie organique.	MONNIER		Physiologie générale.	G. DARMOIS	T	Mathématiques générales.
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.	PIVETEAU	T	Géologie.	J. BOURCART		Géographie physique et géograph. dynamique.
PAUTHENIER	T	Électrotechnique générale.	ROCARD	T	Physique.	AUBEL	T	Chimie biologique.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	H. CARTAN		Calcul différentiel.	M ^{me} JOLIO-CURIE .	T	Physique générale et radioactivité.
JOB	T	Chimie générale.	SCHAEFFER	T	Physiologie des fonctions.	PLANTEFOL	T	Botanique.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	LAFFITTE		Chimie (P.C.B.).	CABANNES	T	Recherches physiques.
COMBES	T	Physiologie végétale.	FAVARD		Calcul des probabilités et Physique-Mathém	GRASSE	T	Évolution des êtres organisés.
GARNIER	T	Géométrie supérieure.	COULOMB	T	Physique du Globe.	QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
PÉRÈS	T	Mécanique rationnelle.	M ^{lle} COUSIN	T	Biologie animale (P.C.B.).	GALLIEN		Biologie animale (P.C.B.).
HACKSPILL	T	Chimie minérale.	CHRÉTIEN		Chimie (P.C.B.).	EICHORN		Biologie végétale (P.C.B.).
LAUGIER	T	Physiologie générale.	DRACH		Zoologie.	DE CUGNAC		Biologie végétale (P.C.B.).
TOUSSAINT	T	Technique aéronautique.	KASTLER		Physique.	LAVAL		Physique (P.C.B.).
M. CURIE	T	Physique (P.C.B.).	CHATELET	T	Arithmétique et théorie des nombres.	M ^{lle} CAUCHOIS		Chimie-Physique.
G. RIBAUD	T	Hautes températures.	EPHROSSI	T	Génétique.	THELLIER		Physique du Globe.
CHAZY	T	Mécanique analytique et céleste.	WURMSER	T	Biologie physico-chimique.	AUDUBERT		Électrochimie.
CROZE	T	Physique théorique et physique céleste.	BAUER	T	Chimie-Physique.	L'HÉRITIER		Génétique.
			RIVIÈRE		Géologie (P.C.B.).	PONEIN		Mécanique des Fluides.
			GAUTHERET		Biologie végétale (P.C.B.).	THIRY	T	Mécanique appliquée.
			LUCAS		Physique.	DUBREIL		Mathématiques générales.
						QUELET		Chimie (P.C.B.).

Secrétaire

Ch. MONIER

A MON MAÎTRE

En témoignage de ma profonde gratitude

Nous tenons à exprimer ici nos remerciements au Professeur M. Delépine, Membre de l'Institut, qui s'est toujours intéressé à nos travaux et a bien voulu en présenter les principaux résultats à l'Académie des Sciences.

Le Professeur R. Lucas, Directeur de l'École de Physique et Chimie, nous a témoigné en toutes circonstances sa sollicitude et a bien voulu faire partie du Jury de la Faculté. Nous tenons à l'en remercier. Le Directeur des Études de l'École, le Professeur G. Champetier, a exercé sur nous une influence toute particulière par ses conseils, son incomparable bienveillance et son dévouement inlassable. Il a également accepté de faire partie de notre Jury. Qu'il trouve ici la marque de notre très profonde gratitude.

Ces recherches ont été faites pour une grande part au laboratoire de Chimie organique de l'École de Physique et Chimie, sous la direction du Professeur Ch. Dufraisse, Membre de l'Institut. Nous désirons témoigner à notre Maître notre respectueuse affection et aussi notre profonde gratitude pour toutes les marques d'intérêt qu'il a bien voulu nous prodiguer. Ses conseils et ses encouragements ont joué un rôle décisif dans le développement et l'aboutissement final de nos travaux. Les sept années passées tant au Collège de France qu'à l'École de Physique et Chimie, au titre d'Assistant dans son Laboratoire d'enseignement, nous ont permis d'apprécier d'une façon toute particulière sa haute conscience scientifique et son intransigeance dans la recherche de la vérité. Nous avons réalisé aussi quelle haute idée il se faisait de sa mission d'éducateur. Nous lui devons notre initiation aux délicats problèmes de tous ordres que posent l'enseignement de la chimie et la formation des chercheurs.

Nous adresserons également nos remerciements à MM. A. Étienne et J. Rigaudy dont l'aide amicale et efficace nous a toujours été précieuse.

LABORATOIRE DE CHIMIE ORGANIQUE DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE
DE PHYSIQUE ET CHIMIE INDUSTRIELLES DE LA VILLE DE PARIS

HYDROXYDES ET PEROXYDES MÉSODIPHÉNYLDIHYDROANTHRACÉNIQUES

Par

CHRISTIAN PINAZZI

INTRODUCTION

En 1935, Ch. Dufraisse, A. Étienne et M. Gérard, mettaient en évidence les premiers peroxydes endocycliques de la série anthracénique : les photooxydes de diphénylanthracène et d'anthracène. Depuis, de nombreux photooxydes ont été décrits. La préoccupation essentielle des auteurs se centrait sur l'étude de l'influence de la structure et des substituants sur la photooxydabilité des acènes et la thermosensibilité des photooxydes obtenus. L'importance générale de l'union labile de l'oxygène au carbone justifie les travaux portant sur ce phénomène. On conçoit que l'étude chimique de la nouvelle fonction « photooxyde » ait été, sinon délaissée, du moins tenue à l'arrière-plan. Toutefois, quelques travaux portant sur des points particuliers paraissent vers 1938 indiquant que la question préoccupait certains auteurs.

Prenant pour base des études de Ch. Dufraisse, M. Gérard et de L. Enderlin, nous nous sommes efforcés de dégager les propriétés chimiques de la molécule d'oxygène dans l'enchaînement particulier qu'elle a chez les photooxydes, le premier objectif étant limité à la formation de dérivés peroxydiques.

Le sujet avait été abordé pour le tétraphénylnaphtacène et pour l'anthracène. Dans le premier cas, un peroxyde avait été isolé, mais la formation de ce corps était accompagnée d'une cyclisation, due à la réactivité des phényles en péri. Dans le deuxième cas, il n'avait pas été entrevu de peroxydes, certainement à cause de la réactivité des hydrogènes en méso.

Nous nous sommes proposés d'isoler les peroxydes qui doivent résulter de l'attaque de la fonction photooxyde par les acides, ce qui nécessite l'élimination de toutes les possibilités de réaction accessoire ultérieure. Ces peroxydes, outre leur intérêt propre, nous donnaient l'espoir de parvenir à former pour la première fois le photooxyde par voie purement chimique, à la double condition qu'ils puissent redonner le photooxyde sans intervention de la lumière et qu'ils soient engendrés eux-mêmes, par une voie autre que la transformation du photooxyde.

L'expérience acquise sur le rubrène et l'anthracène a fait porter notre choix sur le diphénylanthracène, corps ne présentant ni aryles en péri, ni hydrogène en méso, évitant ainsi une déviation de la réaction. Avant d'aborder l'étude du photooxyde il nous a paru nécessaire d'acquérir au préalable, la connaissance des mésofonctions que nous étions exposés à rencontrer. La première partie du travail traitera donc des quinols mésodiphénylanthracéniques.

Ces quinols ont été décrits, mais il existe peu de chose sur leurs propriétés. Nous nous sommes assurés qu'ils étaient éthérifiants et nous avons préparé des mésodiéthers, dont le diéther phénylique.

Il était important d'obtenir des diéthers mixtes et des éthers résultant d'une cyclisation transannulaire rappelant celle du photooxyde. Le seul éther non symétrique connu était le monoéther méthylé du quinol, obtenu par voie indirecte, tandis que le diéther méthylé préparé

à partir du précédent était l'unique éther symétrique décrit. Malgré de nombreuses tentatives, nous n'avons pas réalisé de diéther mixte, même dans les conditions les plus douces où celui-ci aurait dû apparaître. La remarquable simultanéité de la réaction des deux méso-carbones rendant inopérante toute tentative de blocage d'un mésosommet.

Dans les essais d'endocyclisation, nous nous sommes heurtés à la résistance de la structure à toute cyclisation supplémentaire. Ainsi, une molécule de glycol réagissant normalement par ses deux oxhydryles devait donner le diéther transannulaire. Il n'en est rien ; deux molécules de glycol intervenant chacune par un seul hydroxyle, il en résulte un diéther non cyclique. En ce qui concerne les mésoesters dont il n'avait été fait jusqu'à présent aucune mention, le fait le plus remarquable est l'existence d'un monoester acétique formé par voie directe à partir du quinol trans. La stéréoisomérisation de ces corps n'a pas été négligée ; nous avons isolé plusieurs couples d'isomères cis-trans.

Nous avons abordé l'étude du photooxymésodiphénylanthracène et tenté l'isolement d'un peroxyde primaire. L'action du gaz chlorhydrique sur le photooxyde, fixe une molécule de HCl, en donnant un dérivé bien cristallisé. Le gaz bromhydrique réagit également. Ces « halohydrates » ont une propriété singulière : ils peuvent régénérer le photooxyde sous l'action des alcalis avec des rendements élevés. On a donc réussi pour la première fois à reproduire la molécule photooxydique, en dehors du processus de la fixation photochimique de l'oxygène sur les acènes. La structure de ces halohydrates nous a préoccupé, nous lui avons consacré une attention particulière. Trois formes étaient possibles : halogénohydroperoxyde, hydroxyhyphalite et halohydrate oxonium.

C'est cette dernière que nous proposerions comme probable, mais rien ne permet d'exclure les deux autres et plus spécialement la forme halogénohydroperoxyde qui explique bien la formation d'éthers méthyliques peroxydiques à partir du « chlorhydrate ». L'hydrolyse de ces halohydrates a permis d'isoler un peroxyde auquel nous attribuerons la structure : hydrate de photooxyde.

Les réactions de dégradation des halohydrates et du photooxyde lui-même, sous l'action de divers réactifs, ont été étudiées et nous avons constaté qu'il se formait constamment du phénol et des dérivés de la phénylanthrone. Enfin, il nous a paru logique de reprendre la question en sens inverse et d'essayer d'atteindre des peroxydes du type précédent et éventuellement du bishydroperoxyde à partir de corps non peroxydiques. La peroxydation des quinols et du dichlorure qui en dérive nous a permis d'isoler un bishydroperoxyde. En outre, nous avons pu transformer le photooxyde en bishydroperoxyde réalisant ainsi la liaison entre ces deux familles de corps. En revanche, la réaction inverse n'a pas abouti.

La pyrolyse du bishydroperoxyde a mis en lumière un dégagement gazeux qui est très notable pour un corps d'origine non photochimique et qui le rapprocherait des peroxydes dérivés du photooxyde qui émettent de fortes quantités d'oxygène.

Ce travail a été divisé en deux parties :

PREMIÈRE PARTIE : Mésoéthers et mésoesters diphényldihydroanthracéniques.

DEUXIÈME PARTIE : Peroxydes et hydroperoxydes méso-diphénylanthracéniques.

PREMIÈRE PARTIE

MÉSOÉTERS ET MÉSOESTERS DIPHÉNYLDIHYDROANTHRACÉNIQUES

LES MÉSOÉTERS

L'examen des formules montre l'analogie qui existe entre le tritané et le diphényl-9.10 dihydro-9.10 anthracène. Il faut prévoir pour les carbonés en position 9 et 10, une réactivité spéciale, comparable à celle du carbone tritanique. Cette similitude avait été remarquée par Ch. Dufraisse et A. Étienne ⁽¹⁾, elle avait conduit à prévoir un peroxyde endocyclique dans la série

diphényldihydroanthracénique, par analogie avec le peroxyde de trityle. La ressemblance qui existe entre ces deux séries est loin d'être absolue comme le prouve l'étude des dérivés hydroxylés. Ainsi Ch. Dufraisse ⁽²⁾ a mis en évidence la diastéréoisomérisation des quinols ; les formes cis (I) et trans (II) ont été isolées.

⁽¹⁾ Ch. DUFRAISSE et A. ÉTIENNE, *C. R. Acad. Sci.*, 1935, **201**, 280.

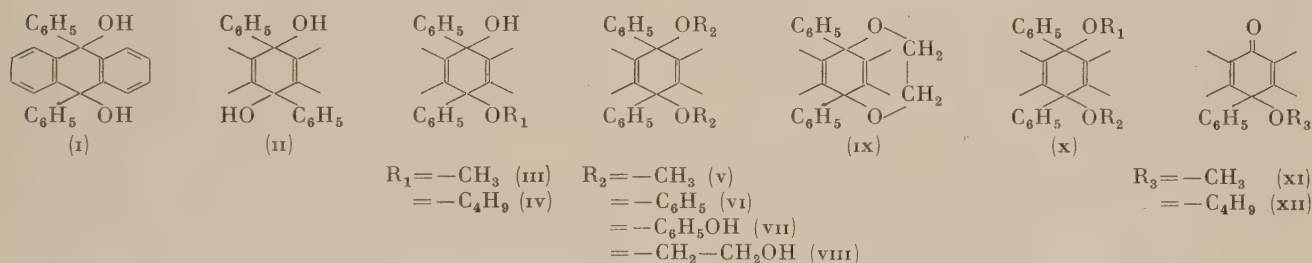
⁽²⁾ Ch. DUFRAISSE et J. LE BRAS, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1937 (5), **4**, 349 et divers autres couples de quinols stéréoisomères, décrits ultérieurement par Ch. DUFRAISSE et ses collaborateurs.

Quinols (I et II) diphénylanthracéniques et mésoéthers dérivés

Contrairement au tritanol, les dérivés des quinols diphénylanthracéniques n'avaient fait l'objet d'aucun développement. Pour les mésoéthers, deux seulement étaient connus : le mono (III) et le diéther (v) méthylrique. Le monoéther (III) avait été préparé par A. Haller⁽³⁾ à partir de la phényl-9 méthoxy-9 anthrone par action du bromure de phénylmagnésium. Le diéther (v) était obtenu par W. Schlenk⁽⁴⁾ à partir du monoéther (III) et du méthanol en présence de HCl. Aucun n'était préparé par étherification directe des quinols. Il était donc nécessaire de prouver qu'ils pouvaient donner des éthers et, de rechercher si cette propriété était générale. Les auteurs⁽²⁾ constataient que la purification du quinol était laborieuse à cause de sa sensibilité aux solvants hydroxylés. W. Bachmann⁽⁵⁾ semblait s'être heurté à cette difficulté dans le cas des quinols dialcoylbenzanthracéniques, l'étherification ne se faisant pas avec les alcools autres que le méthanol et l'éthanol.

La difficulté augmente encore avec un alcool tertiaire, l'hydrogène fonctionnel étant peu mobile. L'action prolongée du triméthylcarbinol (plusieurs jours) laisse une notable proportion de quinol inattaqué. Avec le diméthyléthylcarbinol il ne nous a pas été possible d'isoler un éther. Si nous opposons au quinol un alcool tertiaire possédant un hydroxyle de même nature que le sien, il n'y a plus de réaction possible : il en est bien ainsi avec le tritanol, ce qui confirme le caractère tritanique des deux carbones méso avec comme conséquence la mobilité des hydroxyles portés par ces carbones.

Le phénol au contraire donne une réaction énergique ; si des précautions ne sont pas prises, il se forme du diphénylanthracène et des résines. Nous avons tout d'abord vérifié que le phénol seul était sans action sur le quinol et qu'une trace d'acide sulfurique déclenchait la réaction qui s'accompagne d'une intense coloration bleue. A. Baeyer⁽⁶⁾, en préparant le phénoxytritanne avait aussi observé une vive coloration qu'il imputait à la sensibilité du phénoxyde à HCl. Nous pensons que le quinol oxyde le phénol. En modérant la réaction,



Nous avons constaté que les diéthers du type (v) se forment à partir des quinols simples (I) et (II) par action des alcools en présence d'un acide minéral fort comme catalyseur ; dans cette préparation il est presque impossible d'éviter la formation du diphénylanthracène, les quinols étant très sensibles aux actions réductrices.

Les alcools primaires suivants ont donné les diéthers attendus : méthanol, éthanol, propanol-1, *n*-butanol-1, *n*-pentanol-1, alcools benzylique et phényléthylique, monoéther méthylrique du glycol et monoester chlorhydrique du glycol comme alcools primaires ; le propanol-2 comme alcool secondaire ; le triméthylcarbinol comme alcool tertiaire.

La réaction est plus difficile avec un alcool secondaire.

il nous a été possible d'isoler le diéther phénylique (vi) des produits secondaires qui se forment.

Nous avons cherché à isoler le diphényl-9.10 bis-(hydroxy-4' phényl)-9.10 dihydro-9.10 anthracène (vii) qui pourrait se former par isomérisation de l'éther phénylique (vi). Nous n'avons pas pu mettre ce corps en évidence, alors qu'en série tritanique, le phénoxytritanne et l'hydroxy-4 tétraphénylméthane sont connus⁽⁶⁾ (7).

Ayant étudié l'action des réactifs monooxydés sur les quinols, il nous a semblé indispensable de fixer le comportement d'un corps dioxhydrique avec l'espoir de former un endocycle (ix).

Le glycol donne effectivement un diéther, mais celui-ci présente la structure (viii). Nous n'avons pas pu mettre

(3) A. HALLER et A. GUYOT, *Bull. Soc. Fr.*, 1904 (3), **31**, 800.

(4) W. SCHLENK et E. BERGMANN, *Lieb. Ann.*, 1928, **463**, 151.

(5) W. E. BACHMANN et J. M. CHERMIDA, *J. Am. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2358.

(6) A. BAEYER, *Ber.*, 1909, **42**, 2624.

(7) A. BAEYER et V. VILLIGER, *Ber.*, 1902, **35**, 3016.

en évidence le composé endocyclique sans doute parce que l'édifice envisagé nécessiterait une déformation de la structure plus importante que celle du photooxyde.

En ce qui concerne les aptitudes réactionnelles des quinols, l'isomère *cis* réagit plus vite que le *trans*, probablement parce que le *cis* est beaucoup plus soluble que le *trans*. L'éthérification nous a toujours donné le même diéther, quel que soit le quinol de départ. Ceci laisserait supposer qu'il y a isomérisation du quinol *cis* en *trans*, immédiatement suivie d'une double éthérification. Ou bien, après le départ de l'un des hydroxyles, le phényle voisin se place dans la position donnant la structure la plus stable, vraisemblablement *trans*. Le carbone méso fixe alors un alcoyle dans la position laissée libre, tandis que l'autre sommet s'éthérifie normalement.

Nous avons cherché à préparer des diéthers mixtes (x) à partir du monoéther méthylque (iii) par action des alcools. Ces essais nous ont permis de mettre en évidence l'extrême sensibilité de l'éther (iii) à l'alcoolyse. En effet, traité par l'éthanol en présence de H_2SO_4 , il donne quantitativement le diéther éthylique. L'action du *n*-butanol-1 ou de l'alcool benzylique confirme cette aptitude à l'alcoolyse, car il se forme le diéther symétrique.

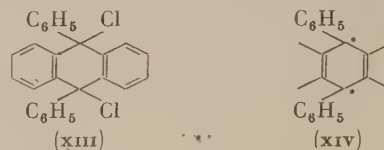
On pouvait toutefois supposer que le méthoxyle présentait une sensibilité particulière à l'alcoolyse. Aussi avant de généraliser, était-il nécessaire d'obtenir confirmation de l'effet sur un autre monoéther.

Nous avons préparé le diphenyl-9.10 *n*-butoxy-9 hydroxy-10 dihydro-9.10 anthracène (iv) par action du bromure de phényl-magnésium sur la *n*-butoxy 9-phényl 9-anthrone (xii) formée elle-même par alcoolyse de la méthoxyphénylanthrone (xi). Cet éther (iv) s'alcoolyse avec la même facilité que l'éther monoéthylique (iii). En revanche les diéthers symétriques semblent plus résistants à l'alcoolyse. Le diéther (v) est peu attaqué par l'action prolongée de l'éthanol en présence de H_2SO_4 , à froid, mais la transformation devient notable à chaud. Il apparaît ainsi que les monoéthers ont une sensibilité spéciale qui exclut toute possibilité d'accès aux éthers dissymétriques par cette voie. D'une façon générale, les dérivés mésoalcoylés de cette série sont à peu près aussi sensibles que les quinols correspondants pour les réactions qui font intervenir la liaison entre le carbone méso et l'oxygène.

Mésodichlorure du diphenyl-9.10 anthracène et mésoéthers dérivés (xiv)

Le mésodichlorure de diphenylantracène (xiii) présente une grande analogie avec le chlorure de trityle, corps dont l'intérêt est indiscutable, tant par ses

dérivés que par le radical libre auquel il peut donner naissance par perte d'un atome de chlore. Il eût été assez séduisant d'essayer de mettre en évidence dans la série diphenyldihydroanthracénique une forme diradicalaire du type (xiv) comparable au trityle :



Une tentative a été faite dans ce sens par C. Ingold⁽⁸⁾ mais ne semble pas avoir donné les résultats escomptés. Les auteurs constataient que les mésodiarylantracènes, à peu près incolores à l'état solide, se colorent en solution et que l'intensité de la coloration croît avec la température pour revenir à la profondeur primitive par refroidissement. Ils en déduisirent l'existence d'une forme diyle colorée en équilibre avec la forme hydrocarbure incolore, par analogie avec la dissociation des hexaaryléthanes, incolores, en triarylméthyles, colorés. Ces arguments ont été refutés par Ch. Dufraisse⁽⁹⁾ et il y a lieu d'envisager un phénomène de thermochromie. Entre les structures tritaniques et diphenyldihydroanthracéniques, apparemment voisines, se glisse une différence : l'aptitude de la forme dihydroanthracénique à se transformer en forme anthracénique plus stable. Les expériences faites confirment ce point de vue. Le mésodichlorure a tendance à perdre deux atomes de chlore, non pour donner le diradical (xiv), mais le mésodiphenylantracène. Cette transformation a lieu, même pour des actions qui ne sont pas spécialement réductrices. Il en résulte une difficulté supplémentaire pour l'étude des réactions de ce dichlorure.

Au point de vue stéréochimique on peut envisager les chlorures *cis* et *trans*. Nous n'avons pas trouvé d'autres isomères que celui déjà connu et qui doit être, d'après Bergmann⁽¹⁰⁾ le *cis*, les deux atomes de chlore se plaçant dans la même position que les deux oxygènes du photooxydiphenylantracène⁽¹⁾. Enfin signalons la transformation par simple chauffage du dichlorure en chloro-2-diphenylantracène par élimination d'une molécule de HCl et migration de l'autre atome de chlore en position 2 sur le noyau⁽¹¹⁾.

A. Haller⁽³⁾, puis C. Ingold⁽⁸⁾ ont obtenu le chlorure par action de HCl, et E. Bergmann⁽¹²⁾ par le chlorure d'acétyle sur le quinol. Nous avons modifié les méthodes et amélioré le rendement et la pureté du produit obtenu de façon appréciable. Nous avons étudié de plus l'action du trichlorure de phosphore et du chlorure de thionyle sur le quinol. Ces deux réactifs sont susceptibles de donner le dichlorure avec d'excellents rendements.

⁽⁸⁾ C. K. INGOLD et P. G. MARSHALL, *J. Chem. Soc.*, G.-B., 1926, 3080.

⁽⁹⁾ Ch. DUFRAISSE et J. HOUPILLART, *C. R. Acad. Sci.*, 1937, 205, 740.

⁽¹⁰⁾ E. BERGMANN et C. WEIZMANN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, 60, 1801.

⁽¹¹⁾ A. SPASSOV, *Ber.*, 1937, 70, 1926.

⁽¹²⁾ E. BERGMANN et O. BLUM-BERGMANN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, 59, 1439.

Le chlorure de sulfuryle conduit au dichlorure avec comme intermédiaire probable un diester chlorosulfurique instable. L'eau transforme le dichlorure en quinol. Cette hydrolyse est accélérée par la présence de pyridine ou d'agents alcalins. L'humidité de l'air l'attaque, mais l'hydrolyse est lente.

Nous avons essayé l'action du bromure d'acétyle en solution chloroformique sur le quinol, pensant obtenir le mésodibromure. Même à basse température, le bromure d'acétyle réduit le quinol en diphénylanthracène.

A partir du dichlorure, nous avons cherché à préparer les mésoéthers par éthérification directe, l'action des alcools sur les quinols ne pouvant pas être généralisée à cause de l'emploi d'acide sulfurique comme catalyseur.

Avec le dichlorure, les alcoolates alcalins nous ont donné les diéthers avec une notable quantité de diphénylanthracène. Nous avons donc cherché à traiter le dichlorure par les alcools en fixant le HCl formé par une base organique.

Les alcools suivants nous ont donné les diéthers attendus :

Alcools à chaîne normale : méthanol, éthanol, propanol-1, *n*-butanol-1, *n*-pentanol-1, alcool laurique.

Alcools à chaîne ramifiée : méthyl-2 propanol-1, méthyl-3 butanol-1, diméthyl-3.7 octanol-1.

Alcools éthyléniques : alcools allylique et cinnamique.

Alcools benzylique, anisique, phényléthylque (primaire) et furfurylique.

Diols et dérivés : le glycol ne donne pas le dérivé à cycle transannulaire envisagé. Il se forme un diéther distinct de celui obtenu précédemment, mais possédant, comme ce dernier, deux fonctions alcools libres. Le chloréthanol et le méthoxyéthanol donnent aussi des éthers.

Alcools secondaires : ils réagissent avec difficulté : des éthers ont été obtenus avec le propanol-2, le butanol-2 et le cyclohexanol.

Alcools tertiaires : alors que nous avons pu isoler péniblement un diéther de l'alcool *t*-butylique en opérant à partir des quinols, nous n'avons pu obtenir avec le dichlorure un éther d'alcool tertiaire des alcools suivants : alcool butylique tertiaire, diméthyléthylcarbinol et tritanol. Il est curieux de constater que le dichlorure paraît ici moins réactif que les quinols.

L'action du phénol se place à part. Le dichlorure traité par le phénol réagit presque instantanément. Il se développe une intense coloration brune, mais on ne retrouve que du diphénylanthracène et des résines. Le phénol en solution chloroformique diluée et en présence de pyridine donne le diéther phénylique (x) avec difficulté. Il se forme toujours du diphénylanthracène et sans doute un peu de diphényl-9.10 diparahydrophényl-9.10 dihydro-9.10 anthracène.

Avec le phénate de sodium, la réaction encore vive développe une coloration bleu violacé. On peut aussi isoler de petites quantités d'éther phénoxylé (vi).

Il se distingue par sa fragilité. Il est sensible à la chaleur et semble encore plus sensible à l'alcoololyse que les éthers précédents.

Stéreoisomérisation des mésoéthers

La structure de ces corps fait ressortir la possibilité d'existence d'éthers *cis* et *trans* correspondant aux quinols stéréoisomères. Nous avons cherché à mettre en évidence cette isomérisation. Tout d'abord, la préparation des éthers *cis* et *trans* a été envisagée à partir des quinols, mais sans succès. Que le quinol de départ soit *cis* ou *trans*, la réaction nous donne toujours la prédominance du même isomère. L'autre existe en proportions trop faibles pour permettre sa séparation.

Ceci semble confirmer le mécanisme de l'éthérification des quinols par les alcools. L'hydroxyle du quinol s'élimine comme ion négatif avec le proton fourni par l'alcool et non l'inverse. Il en résulte intermédiairement une configuration plane, qui fixe l'un des alcoyles, indifféremment par une face ou l'autre du plan du squelette anthracénique, la prédominance de l'une des configurations pouvant être déterminée par des raisons de stabilité ou par les conditions expérimentales. Cependant, nous pouvons mentionner que cette méthode nous a permis d'isoler de petites quantités de diéthers méthylique et furfurylique à bas point de fusion mais avec un degré de pureté insuffisant. Nous nous sommes alors aperçu que dans certains cas et pour des conditions opératoires déterminées, le dichlorure d'une part, les quinols d'autre part, pouvaient nous donner les deux isomères à peu près purs.

Nous avons ainsi obtenu les stéréoisomères éthoxylés, phényléthoxylés et glycoxylés. Le dichlorure permet d'obtenir l'isomère à bas point de fusion avec l'alcool phényléthylque. Les quinols donnent les isomères à bas point de fusion avec le glycol à froid, et avec l'éthanol à chaud. L'éthanol à froid donnant essentiellement l'isomère à haut point de fusion.

Pour le diéther méthylique le problème est plus délicat. Le dichlorure et les quinols à froid conduisent au diéther à haut point de fusion. Si l'on opère à chaud, il se forme peu d'isomère à bas point de fusion, difficile à isoler.

Nous avons essayé l'action de l'iodure ou du sulfate neutre de méthyle. Ce dernier attaque les quinols en milieu alcalin, mais son action manque de netteté. Aussi, avons nous préparé les quinolates magnésiens. Le quinol (F. : 263°) donne le diéther à haut point de fusion, le quinol (F. : 185°) donne un mélange des deux éthers dans lequel l'éther à bas point de fusion peut être séparé avec difficulté.

L'iodure de méthyle ne semble pas d'un emploi commode ; il favorise la réduction en diphénylanthracène.

Remarque. — On sait que le quinol dit *ancien* (I) est très probablement l'isomère trans et le quinol dit *nouveau* (II), l'isomère cis. En ce qui concerne les éthers correspondants et du fait de l'inversion des configurations stéréochimiques, il est impossible d'établir une correspondance structurale entre les quinols et leurs éthers. Nous n'avons pratiquement pas de moyen sûr pour décider si un diéther a la structure « cis » ou « trans ». Le cas des diéthers méthyliques aurait pu être résolu si le sulfate de méthyle avait permis d'obtenir uniquement l'isomère à bas point de fusion.

Bien que les éthers à haut point de fusion possèdent probablement la structure trans, nous éviterons cette dénomination. Nous désignerons les éthers isomères par la notation « à haut, ou, à bas, point de fusion ».

Action des agents chlorurants sur les mésoéthers

Nous avons constaté la sensibilité des éthers à l'alcoolyse. Il nous a paru intéressant d'étudier la résistance de leurs mésoalcoyles aux agents chlorurants pensant au remplacement possible de l'hydroxyle par un atome de chlore sans atteindre l'alcoyle. Nous

aurions ainsi un monochlorure permettant l'obtention de diéthers mixtes ou d'éthers-esters.

Nous avons essayé CH_3COCl ou PCl_3 (dans des conditions variées), sur le monoéther méthylique et constaté que l'attaque du méthoxyle se faisait aussi rapidement que celle de l'hydroxyle, aboutissant ainsi au dichlorure. Cette sensibilité du méthoxyle nous a obligé à renoncer à l'obtention d'un monochlorure. Devant ce résultat, nous avons étudié le comportement des diéthers vis-à-vis du chlorure d'acétyle ou du trichlorure de phosphore.

Le diéther méthylique est transformé avec facilité en dichlorure. Les méthoxyles s'éliminent, sans doute sous forme d'acétate de méthyle, lorsqu'on utilise le chlorure d'acétyle. La réactivité des alcoyles est telle, que la transformation en dichlorure est quantitative en 3 heures à -25° sous l'action d'une solution à 10 p. 100 de CH_3COCl dans CHCl_3 . Les autres diéthers s'attaquent encore plus vite, probablement à cause de leur plus grande solubilité.

La facilité de déplacement des alcoyles des mono et diéthers, soit par l'alcoolyse, soit par l'action des agents chlorurants nous enlevait une dernière possibilité de synthèse de dérivés mixtes.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Dihydroxy-9.10 diphenyl-9.10 dihydroanthracène ($\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}_2$)

Quinol trans (II). — Nous avons préparé le quinol trans d'après la technique de Ch. Dufraisse⁽¹³⁾ modifiée par A. Étienne⁽¹³⁾. Le quinol obtenu avec un rendement de 75 p. 100 se présente sous forme de cristaux incolores devenant opaques quelques heures après cristallisation, ce qui est révélé par l'examen au microscope. F. inst. : 263° .

Quinol cis (I). — Ce quinol a été obtenu par la technique décrite par A. Willemart⁽¹⁴⁾.

Dichloro-9.10 diphenyl-9.10 dihydro-9.10 anthracène (XIII) ($\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{Cl}_2$)

10 g de quinol (F. : 263°) sont mis en suspension dans 40 ml de chloroforme anhydre, et 7,5 ml de chlorure d'acétyle. Après 3 heures d'agitation à la température ambiante, le dichlorure cristallise. Il est séparé et lavé rapidement à l'eau, puis à l'acétone, séché sous vide.

Rendement 95 p. 100. F. inst. vers 202° - 204° . Il boutonne légèrement sur le bloc, en formant une flaque liquide noirâtre, caractéristique. HCl libéré attaque le cuivre du bloc. Les auteurs donnent respectivement les F. : 178° (Haller), F. : 170° (Ingold), F. : 187° - 189° (Bergmann). Le dichlorure peut être conservé sous vide en présence de P_2O_5 .

Pour les préparations avec le trichlorure de phosphore ou le chlorure de thionyle on utilise les mêmes proportions, en prenant soin d'opérer à l'air libre. Le trichlorure de phosphore donne de petites quantités d'un produit peu soluble qui serait l'ester phosphoreux du quinol.

Le quinol (F. : 185°) donne des réactions identiques mais plus rapides avec HCl, CH_3COCl , PCl_3 ou SOCl_2 .

Méthoxy-9 hydroxy-10 diphenyl-9.10 dihydro-9.10 anthracène ($\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{O}_2$) (III)

Le monoéther méthylique du quinol a été obtenu à partir de la méthoxyphénylanthrone suivant la technique de Schlenk⁽⁴⁾. F. inst. : 249° . Le mélange des éthers mono et diméthyliques donne un point de fusion situé entre 249° et 307° .

⁽¹³⁾ Ch. DUFRAISSE et A. ÉTIENNE, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1947 (5), 14, 1042.

⁽¹⁴⁾ A. WILLEMART, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1942 (5), 2, 83.

(n)-butoxy-9 phényl-9 anthrone-10 ($C_{24}H_{22}O_2$) (XI)

1 g de méthoxy-9 phényl-9 anthrone (F. inst. : 174°), 20 ml de *n*-butanol-1, 0,2 ml de H_2SO_4 à 66° Bé sont chauffés vers 100°-110° pendant 50 minutes. La butoxy-phénylanthrone est précipitée à l'eau, cristallisée dans l'acétone. Longues aiguilles, très solubles dans les solvants. F. inst. : 118°-119°. Rendement : 90 p. 100.

(n)-butoxy-9 hydroxy-10 diphenyl-9.10 dihydro-9.10 anthracène ($C_{30}H_{28}O_2$) (IV)

La butoxyphénylanthrone, introduite dans un excès de bromure de phénylmagnésium, donne une huile qui, mélangée avec un peu d'éther, laisse cristalliser le monoéther butylique. Après cristallisation dans l'éther, on recueille un produit très soluble dans les solvants. F. inst. : 181°-182°. Rendement : 50 p. 100. Il présente l'halochromie bleu foncé dans l'acide sulfurique concentré.

Anal. : Calc. p. 100 : C 85,72 H 6,66.
Tr. : 86,3 6,6.

Diméthoxy-9.10 diphenyl-9.10 dihydro-9.10 anthracène ($C_{28}H_{24}O_2$) (V)

Isomère à haut point de fusion. — a) A partir du quinol, F. : 263°.

0,25 g de quinol (F. : 263°) sont mis en suspension dans 5 ml de méthanol absolu contenant 0,05 ml d'acide sulfurique à 66° Bé. Au bout d'une quinzaine d'heures d'agitation à la température ordinaire le quinol est entièrement transformé. Le produit cristallisé est séparé de la liqueur réactionnelle et l'excès d'acide est éliminé. Après deux recristallisations dans du benzène, on obtient le diéther pur. Ce corps se présente en petits losanges peu solubles dans les solvants. F. inst. : 307°-308°. Sublimé dès 250°-260°.

Anal. : Calc. p. 100 : C 85,67 H 6,26.
Tr. : 85,6 6,2.

b) A partir du dichlorure.

1 g de dichlorure est mis en suspension avec 15 ml de méthanol absolu. Après 24 heures d'agitation, les cristaux du diéther ont remplacé ceux du dichlorure. On filtre et on obtient le diéther brut. HCl est éliminé par lavage, puis le produit est recristallisé dans le benzène. F. inst. : 305°-307°. Rendement : 80 p. 100.

Isomère à bas point de fusion. — 1 g de quinol (F. : 185°), exempt d'isomère (F. : 263°), est introduit par petites fractions dans 4 g de bromure d'éthylmagnésium dilué dans 16 ml d'éther anhydride. Le quinol se dissout, puis le quinolate magnésien précipite.

Il est lavé à l'éther anhydre puis mis en suspension dans ce solvant. On introduit goutte à goutte 10 ml de sulfate de méthyle en maintenant le milieu légèrement alcalin par addition de potasse méthylique. Durée 1 heure environ. On chasse l'éther, détruit l'excès de sulfate de méthyle, ajoute de l'eau, sépare et lave.

Le produit obtenu est séché, puis incomplètement dissous dans 18 ml d'acétone à ébullition. La fraction non dissoute contient généralement une forte proportion d'éther diméthylique à haut point de fusion (F. : 307°). La solution acétonique donne par cristallisation du diéther méthylique à bas point de fusion contenant encore du diéther isomère. Après plusieurs recristallisations, on obtient le diéther (F. : 245°).

Le rendement en diéther (F. : 245°) est inférieur à 10 p. 100. Le diéther se formerait aussi en très faibles proportions dans la préparation du diéther (F. : 307°) à partir du quinol (F. : 263°) par action du méthanol sulfurique au reflux. Dans ce cas la séparation du diéther (F. : 265°) serait très laborieuse. La fusion mélangée des deux isomères ne donne pas de dépression. Par contre, leurs solubilités présentent de fortes différences. Étant donné les difficultés d'obtention et de purification de cet éther, nous n'avons pas pu en faire l'analyse. En conséquence, nous donnons ces résultats sous réserve.

Diéthoxy-9.10 diphenyl-9.10 dihydro-9.10 anthracène ($C_{30}H_{28}O_2$)

Isomère à haut point de fusion. — Obtenu à partir des quinols *cis* et *trans* par l'éthanol en présence d'acide sulfurique et à partir du dichlorure et de l'éthanol à froid. Mêmes techniques que pour le diéther méthylique (F. inst. : 285°).

Anal. : Calc. p. 100 : C 85,66 H 6,71.
Tr. : 85,7 6,7.

Isomère à bas point de fusion. — 1 g de quinol (F. : 263°) est chauffé 3 heures au reflux dans 400 ml d'éthanol absolu contenant 0,6 ml d'acide sulfurique pur à 66° Bé. La suspension de quinol est soumise à une vive agitation. La réaction terminée on laisse refroidir, essore, lave avec une solution de Na_2CO_3 , puis à l'eau, à l'éthanol et sèche sous vide. Le produit brut est repris par 25 ml d'acétate d'éthyle bouillant, filtré pour séparer la fraction peu soluble et recristallisé. Rendement : 75 p. 100. F. inst. : 242°-243°.

Le point de fusion mélangé donne une dépression de l'ordre de 5° par rapport au point de fusion de l'isomère à bas point de fusion. Le point de fusion est très net et ne s'améliore pratiquement pas après 4 cristallisations successives.

Anal. : Calc. p. 100 : C 85,66 H 6,61.
Tr. : 86,6 6,7.

L'isomère à bas point de fusion apparaît dans les réactions rapides, puis il s'isomérisé lentement. Si on prolonge le contact avec le milieu réactionnel, on constate la formation d'isomère à haut point de fusion.

Le quinol (F. : 185°) donne une réaction rapide. Il est dissous et au bout de 10 minutes, les premiers cristaux de diéther éthylique se déposent. Après 50 minutes, la réaction est terminée. Dans ce cas, le diéther à haut point de fusion (F. : 285°) domine, mais il se forme aussi du diéther à bas point de fusion (F. : 243°).

Par contre, l'alcoolyse du diéther méthylique (F. : 307°) par l'éthanol absolu à 1 p. 100 de H₂SO₄ pendant 2 heures au reflux conduit surtout au diéther éthylique (F. : 243°). L'alcoolyse, comme nous l'avons déjà signalé, ne se faisant guère à froid.

Bis-phényléthyloxy-9.10 diphenyl-9.10 dihydro-9.10 anthracène (C₄₂H₃₆O₂)

Isomère à haut point de fusion. — 1 g de quinol (F. : 263°), 20 ml d'alcool phényléthylique primaire, anhydre et 0,2 ml d'acide sulfurique à 66° Bé sont agités pendant 25 heures à la température ambiante. Le produit obtenu est essoré, lavé à l'acétone, à l'eau, séché, cristallisé dans le benzène puis l'acétate d'éthyle. On obtient un éther (F. inst. : 212°), qui se resolidifie sur le bloc pour fondre de nouveau à 223°. Rendement : 60 p. 100.

Anal. : Calc. p. 100 : C 88,07 H 6,33.
Tr. : 87,5 6,6.

Isomère à bas point de fusion. — 1 g de dichlorure (F. inst. : 202°-204°) en suspension dans 10 ml d'alcool phényléthylique primaire anhydre, est soumis pendant une dizaine d'heures à une vive agitation. On lave, sèche et cristallise dans l'acétate d'éthyle. Le diéther est très soluble à chaud dans le solvant, et peu à froid. F. inst. : 169°. Rendement : 95 p. 100.

Anal. : Calc. p. 100 : C 88,07 H 6,33.
Tr. : 87,6 6,3.

La fusion du mélange des deux éthers phényléthyliques donne une dépression de 7° à 8° par rapport à l'isomère à bas point de fusion.

Si l'on prolonge la réaction de l'alcool phényléthylique sur le dichlorure (40 heures) on constate la formation de diéther (F. : 212°) en fortes proportions, sans doute par isomérisation du diéther (F. inst. : 169°), sous l'action de HCl formé au cours de la réaction.

Bis-hydroxyéthylloxy-9.10 diphenyl-9.10 dihydro-9.10 anthracène (C₃₀H₂₈O₄)

Isomère à haut point de fusion. — 1 g de dichlorure (F. inst. : 202°-204°) et 10 ml de glycol bidistillé anhydre sont chauffés 7 heures à 50°-60° et agités durant 21 heures (agitation et chauffage alternés toutes les 15 minutes au début). Le produit obtenu est essoré, lavé à l'eau puis à l'acétone, séché sous vide. On effectue deux lavages avec quelques millilitres de benzène bouillant, puis un autre lavage avec autant d'éther. Ce traitement relève le point de fusion du produit brut de 205° à 275°. On le dissout dans 300 ml de benzène, au reflux, filtre à chaud, concentre, et cristallise par refroidissement. La solubilité de cet éther est plus faible que celle de l'éther méthylique (2 à 3 g par litre de benzène à 80°).

Après une nouvelle cristallisation dans le benzène, suivie de lavages avec ce solvant, on obtient un produit à F. inst. : 280°-281° (l'autre isomère fond à F. inst. : 272°-274°) avec un rendement de 70 p. 100.

Anal. : Calc. p. 100 : C 79,64 H 6,22.
Tr. : 79,6 6,3.

Dosage des hydrogènes mobiles : 2,0.

Rappelons que le diéther endocyclique que nous avions envisagé donnerait les chiffres suivants :

Calc. p. 100 : C 86,14 H 5,42.
Hydrogène mobile : 0.

Isomère à bas point de fusion. — 1 g de quinol (F. : 263°), 15 ml de glycol et 0,15 ml d'acide sulfurique à 66° Bé, sont placés en tube scellé et soumis alternativement à l'agitation et au chauffage (50°-55°) pendant 20 heures environ. Le produit est essoré, lavé avec une solution de Na₂CO₃, puis à l'eau, et séché sous vide. On le lave avec un peu de benzène à chaud. On le dissout dans 100 ml de benzène bouillant, filtre et abandonne à la cristallisation. On recommence l'opération, lave à l'éther et sèche sous vide vers 90°. On obtient le diéther isomère (F. inst. : 272°-274°) avec un rendement de 60 p. 100. Ce nouvel éther est 2 à 3 fois plus soluble que le précédent et il donne une forte dépression avec ce dernier à la fusion mélangée.

Anal. : Calc. p. 100 : C 79,64 H 6,22.
Tr. : 79,4 6,1

Dosage des hydrogènes mobiles : 2,0.

Les réactions sont lentes à cause de la faible solubilité des produits. Cependant si on les prolonge, on remarque une tendance à l'isomérisation. Lorsqu'on cherche à faire l'isomère à bas point de fusion, on a intérêt à opérer rapidement, donc chauffer légèrement si l'on veut éviter la formation de l'autre isomère qui semble favorisée par l'action prolongée de l'acide. A partir

du dichlorure, une réaction menée assez rapidement donne en général, l'isomère à haut point de fusion à peu près pur.

Bis-furfuryloxy-9.10 diphenyl-9.10 dihydro-9.10 anthracène ($C_{36}H_{28}O_4$)

Isomère à haut point de fusion. — On dissout 0,5 ml de pyridine dans 5 ml d'éther pur, puis on y ajoute 1 g de dichlorure (F. inst. : 202°-204°). On introduit lentement 10 ml d'alcool furfurylique, en refroidissant la solution étherée vers — 15°. Le milieu noircit. La réaction dure 12 heures. Le produit est essoré, lavé avec un peu d'éther, d'acétone, puis à l'eau et séché. Après une cristallisation dans le benzène et deux dans l'acétate d'éthyle on obtient le diéther pur. F. inst. : 245° (avec début de décomposition).

Anal. : Calc. p. 100 : C 82,42 H 5,38.
Tr. : 82,2 5,4.

Isomère à bas point de fusion. — L'éther à bas point de fusion est extrait des liqueurs mères de cristallisations du précédent et cristallisé à plusieurs reprises dans l'éther (F. inst. : 218°-220°).

Diphénoxy-9.10 diphenyl-9.10 dihydro-9.10 anthracène ($C_{38}H_{28}O_2$)

a) A partir du quinol, F. : 263°.

Le mélange : éther anhydre, 3 ml; phénol anhydre, 1 g, acide sulfurique à 66° Bé, 0,04 ml, est introduit dans une suspension de quinol (F. : 263°) dans l'éther; il apparaît instantanément une coloration bleu violet foncé. On agite pendant 10 minutes, centrifuge, lave avec un peu d'éther et cristallise dans le benzène plusieurs fois pour obtenir le diéther pur (F. inst. : 264°) qui fond en donnant une large flaque résineuse et commence à se décomposer dès 230°. Rendement : 20 à 30 p. 100, après purification.

Anal. : Calc. p. 100 : C 88,33 H 5,46.
Tr. : 88,9 5,5.

Hydrogène mobile : 0

b) A partir du dichlorure.

On met 1 g de dichlorure (F. inst. : 202°-204°) en suspension dans un mélange à parties égales d'éther et de chloroforme purs soit 8 ml au total et prépare le réactif suivant : phénol pur 0,6 g, pyridine 0,4 g, chloroforme exempt d'éthanol 16 ml. On introduit le réactif goutte à goutte dans la suspension de dichlorure, lequel se dissout en développant une coloration jaune claire. La réaction est abandonnée pendant 1 heure. On lave la liqueur avec une solution de Na_2CO_3 . On chasse l'éther et le chloroforme avec précautions. Il reste une résine jaune qui traitée avec un peu d'éther

et d'acétone laisse cristalliser le diéther. On lave le produit avec du dioxane avant de le traiter par une solution à 10 p. 100 de Na_2CO_3 . Le dérivé diphénoxy est séché sous vide et cristallisé dans le benzène, puis l'acétate d'éthyle. Rendement : 20 p. 100. F. inst. : 264° avec décomposition et résinification. Il est identique au diéther obtenu à partir du quinol.

Tous les réactifs utilisés dans cette préparation doivent être rigoureusement anhydres sinon, on constate la formation de quinol.

Autres diéthers symétriques obtenus à partir du quinol

Ces diéthers sont préparés selon des techniques similaires à partir du quinol trans. Pour les réactions avec les alcools secondaires et tertiaires il est souvent utile d'opérer vers 60° et de prolonger notablement la durée de l'agitation. Il est important d'utiliser des réactifs anhydres.

Diéther propylique. $C_{32}H_{22}O_2$. F. inst. : 266°.

Calc. p. 100 : C 85,67 H 7,17.
Tr. : 86,3 7,2.

Diéther *n*-butylique. $C_{34}H_{36}O_2$. F. inst. : 219°.

Calc. p. 100 : C 85,67 H 7,61.
Tr. : 85,3 7,3.

Diéther *n*-amylique (primaire). $C_{36}H_{40}O_2$. F. inst. : 203°.

Calc. p. 100 : C 85,66 H 7,98.
Tr. : 85,4 7,6.

Diéther benzylique. $C_{40}H_{32}O_7$. F. inst. : 293°. Corps très peu soluble.

Calc. p. 100 : C 88,21 H 5,92.
Tr. : 88,2 5,9.

Diéther isopropylique. $C_{32}H_{32}O_2$. F. inst. : 271°.

Calc. p. 100 : C 85,67 H 7,18.
Tr. : 85,5 7,2.

Diéther tertibutylique. $C_{34}H_{36}O_2$.

Durée de la réaction à froid : environ une semaine. Malgré cela, il reste en général du diquinol inattaqué (F. inst. : 196°-197°). Corps très soluble dans les solvants. On le recristallise dans un mélange éther (2 parties) acétone (1 partie).

Calc. p. 100 : C 85,67 H 7,69.
Tr. : 85,7 7,5.

Diéther méthylglycolique. $C_{32}H_{32}O_4$. F. inst. : 223°-224°.

Calc. p. 100 : C 79,96 H 6,71.
Tr. : 80,1 6,7.

Diéther chloroéthylque. $C_{30}H_{26}O_2Cl_2$. F. inst. : 266°-267°.

Calc. p. 100 : C 73,62 H 5,35 Cl 14,49.
Tr. : 7,51 5,1 Cl 13,9.

Diéthers à partir du quinol cis. — Les éthers décrits ci-dessus peuvent être préparés à partir du quinol cis (F. : 185°). La seule différence réside dans la vitesse de réaction qui est alors plus élevée, pour une même quantité d'alcool et d'acide. On obtient les mêmes isomères que précédemment. Ils renferment souvent comme impureté une faible proportion de leur stéréoisomère. Cette proportion ne semble pas dépendre du quinol de départ. Elle expliquerait les difficultés rencontrées dans la purification de certains éthers.

Autres diéthers obtenus à partir du dichlorure pour lesquels la stéréoisomérisie n'a pas été mise en évidence. — Diéthers d'alcools à chaîne normale : propanol-1, *n*-butanol-1, *n*-pentanol-1, alcool laurique ($C_{50}H_{98}O_2$, F. inst. : 111°).

Diéthers d'alcools à chaîne ramifiée : isobutanol-1 ($C_{34}H_{36}O_2$, F. inst. : 250°); isopentanol-1 ($C_{36}H_{40}O_2$, F. inst. : 231°); diméthyl-3-7, octanol-1 ($C_{44}H_{56}O_2$, F. inst. : 122°).

Diéthers d'alcools éthyléniques : alcools allylique ($C_{32}H_{28}O_2$, F. inst. : 261°); cinnamique ($C_{44}H_{36}O_2$, F. inst. : 240°).

Diéthers d'alcools aromatiques : alcools benzylique, anisique ($C_{42}H_{36}O_4$, F. inst. : 270°).

Diéthers des dérivés du glycol : chloréthanol et méthoxyéthanol.

Diéthers d'alcools secondaires : ces alcools réagissent avec difficultés, il faut prolonger la durée de réaction d'une trentaine d'heures et chauffer vers 50°-60°. La présence de pyridine facilite la réaction.

Des éthers ont été obtenus avec le propanol-2, le butanol-2 ($C_{34}H_{36}O_2$, F. inst. : 204°); le cyclohexanol ($C_{37}H_{40}O_2$, F. inst. : 302°).

Diéthers d'alcools tertiaires : les alcools essayés : tertio-butanol, diméthyléthylcarbinol et tritanol n'ont pas donné d'éther malgré des durées de contact très prolongées.

Remarque. — Les points de fusion des diéthers sont d'autant plus bas que les chaînes sont plus longues.

La ramification des chaînes a également une influence comme le montre le tableau ci-dessous :

— diéther isobutylique prim.	F. inst. : 250°
— diéther <i>n</i> -butylique prim.	F. inst. : 219°
— diéther butylique sec.	F. inst. : 204°
— diéther butylique tert.	F. inst. : 197°

La ramification loin de l'oxygène fonctionnel augmente le point de fusion et la ramification proche l'abaisse par rapport au dérivé à chaînes normales. Tandis que la proximité d'un cycle donne des éthers à haut point de fusion : diéther benzylique. F. inst. : 293°. Diéther cyclohexylique. F. inst. : 302°.

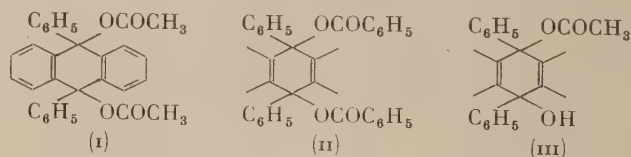
LES MÉSOESTERS

L'estérification directe du tritanol présente des difficultés; les méthodes spéciales aux alcools tertiaires celles de A. Spassow⁽¹⁵⁾ et celle de Einhorn (chlorure d'acétyle et pyridine) sont inefficaces. L'acétate de trityle s'obtient en faisant agir l'acétate d'argent sur le chlorure de trityle⁽¹⁵⁾ (16) (17) (18).

Il était donc naturel de prévoir qu'en série diphenyl-dihydroanthracénique l'obtention des diesters serait difficile par la voie directe. Aussi avons-nous traité le dichlorure diphenylanthracénique par des sels d'argent, acétate, propionate et benzoate, ce qui nous a permis d'accéder aux diesters. Cette méthode peut être généralisée pour les monoacides organiques, sauf l'acide formique qui ne donne pas de sel avec l'argent.

Comme pour les éthers, nous avons observé la formation d'isomères. Deux dérivés diacétoxylés (I) ont été isolés dans la réaction de l'acétate d'argent sur le dichlorure : l'isomère à haut point de fusion, peu soluble dans le milieu réactionnel, est prépondérant; l'isomère

à bas point de fusion se forme en faible proportion



Ayant obtenu les mésodiester, nous avons pensé qu'il serait intéressant de les obtenir directement à partir des quinols. Nous avons essayé l'acide, l'anhydride acétique et le réactif acétylant, chlorure d'acétyle-pyridine, sans succès. A ce propos, il nous faut tout de même signaler que le quinol est, dans ce cas, légèrement attaqué à la longue. Nous avons effectué des tentatives avec le cétène dans les conditions opératoires les plus variées, sans aboutir. D'ailleurs le tritanol n'est pas non plus attaqué. La question semblait épuisée, lorsque des travaux effectués ultérieurement, en particulier l'action des réactifs acétylants sur le

⁽¹⁵⁾ M. GOMBERG, *Ber.*, 1937, **70**, 1926.

⁽¹⁶⁾ M. GOMBERG, *Ber.*, 1902, **35**, 1835.

⁽¹⁷⁾ M. GOMBERG, *Ber.*, 1903, **36**, 379.

⁽¹⁸⁾ F. STRAUS et W. HÜSSY, *Ber.*, 1909, **42**, 2175.

photooxydiphénylanthracène, nous ont montré que les mélanges anhydride et acide acétique, en présence de H_2SO_4 nous offraient une possibilité d'acétylation des quinols. Nous avons obtenu le diester acétique (isomère à haut point de fusion) avec un bon rendement. Cette réaction s'accompagne d'une intense coloration rouge, alors que les étherifications en présence de H_2SO_4 ne donnaient pas de coloration, sauf dans le cas particulier du dérivé diphenoxylé.

En étudiant l'action de l'anhydride et de l'acide acétique sur les quinols en présence de H_2SO_4 , nous avons constaté qu'en faisant varier les proportions des deux réactifs, on modifiait la réaction. Sans anhydride, un nouveau produit se forme. Nous avons pensé qu'il s'agissait du dérivé diacétoxyé isomère, les points de fusion étant voisins. Il n'en est rien, le corps obtenu ne possède qu'une fonction ester, c'est donc le monoester acétique. La formation d'un monoester était imprévisible étant donné le peu d'aptitude de ces produits à réagir par un seul méso sommet ; il suffit en effet de rappeler les essais infructueux indiqués précédemment en vue d'obtenir un chlorure-éther ou des diéthers mixtes.

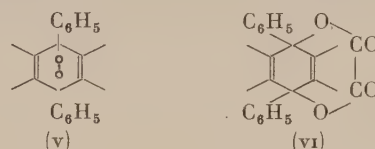
Ayant confirmé l'existence de ce monoester acétique, nous avons pensé généraliser la réaction et obtenir les principaux monoesters de la série. A notre surprise, les acides propionique et butyrique n'ont pas donné les produits envisagés. Nous pensons que ces résultats sont imputables à la mobilité insuffisante de l'hydrogène fonctionnel de ces acides. Dans le cas des quinols, il semble que le proton vienne de l'acide et parte avec l'un des hydroxyles du quinol, sous forme de H_2O , l'inverse ne semble guère possible, puisque l'hydroxyle est très mobile. Par suite l'acidité de l'acide utilisé doit intervenir pour décider de la réaction. Nous n'avons pas envisagé la possibilité d'un empêchement stérique puisque nous avons pu obtenir des éthers dont les chaînes latérales étaient importantes.

Si nous remplaçons le quinol par son monoéther méthylé, on obtient encore une réaction inattendue. Il apparaît une intense coloration rouge suivie d'une abondante cristallisation de quinol (F. : 263°). Il faut admettre une coupure de la fonction éther.

D'autre part, le monoéther méthylé traité par le mélange anhydride et acide acétique en présence de H_2SO_4 conduit au diester acétique. Ces réactions prouvent que le groupement méthoxyle ne résiste pas à l'estérification et qu'il y a passage par le quinol intermédiairement. Le monoester acétique est sensible à l'action des réactifs hydroxylés, à l'eau qui régénère le quinol et aux alcools qui conduisent aux diéthers correspondants. Ainsi, par action du méthanol en présence de H_2SO_4 , c'est le dérivé diméthoxylé (F. : 307°)

qui se forme et non le dérivé méthoxyacétoxyé que nous aurions souhaité avoir.

Comme pour les éthers, nous avons tenu à nous rendre compte des possibilités d'endocyclisation. Deux réactifs semblaient particulièrement indiqués : les acides oxalique et phtalique. Nous avons donc tenté de faire réagir l'oxalate puis le phtalate d'argent sur le mésodichlorure :



Nous avons obtenu des résultats peu encourageants. Toutefois, avec l'oxalate d'argent, nous avons pu séparer une petite quantité d'un produit nouveau que nous n'avons pas pu identifier. Il faut bien remarquer que la fermeture d'un endocycle à 8 chaînons (vi) est certainement plus difficile que celle du photooxyde (v). L'action de H_2S sur le dichlorure en solution benzénique à froid conduit à l'obtention de diphénylanthracène. NaHS en suspension dans l'acétonitrile anhydre agit lentement et donne du diphénylanthracène et une petite quantité d'un corps anthracénique sulfuré, peu soluble qui fond au-delà de 330° et commence à se décomposer vers 290° . Étant donné les difficultés d'obtention de ce corps, nous ne sommes pas en mesure d'affirmer qu'il s'agit du mésodithiol. AgHS qui semblait tout indiqué pour préparer le mésodithiol est inaccessible. Dans la série tritylique, le thiol a été préparé par D. Vorlander⁽¹⁹⁾ avec une solution alcoolique de C_2H_5ONa saturée de H_2S .

En série anthracénique, M. Heibron⁽²⁰⁾ signale que NaHS est sans action sur les dihalogéno-9.10 anthracènes.

Diacétoxy-9.10 diphényl-9.10 dihydroanthracène (I) ($C_{30}H_{24}O_4$)

1° A partir du mésodichlorure. — 1 g de dichlorure de diphénylanthracène et 1,7 g d'acétate d'argent sont mis en suspension dans 30 ml d'éther anhydre. On agite pendant 20 heures. Les cristaux sont séparés et lavés à l'éther. On joint l'éther de lavage à la liqueur réactionnelle et on extrait de cette solution le diester à bas point de fusion. Le diester à haut point de fusion est séparé du chlorure d'argent et de l'excès d'acétate d'argent.

a) Extraction de l'isomère à bas point de fusion. — Cet isomère formé en faibles proportions est difficile à obtenir pur. La solution étherée est concentrée, les cristaux obtenus sont lavés avec quelques gouttes d'éther. Le produit est repris par le minimum d'éther

(19) D. VORLANDER et E. MITTAG, *Ber.*, 1913, **46**, 3453.

(20) M. HEIBRON et J. S. HEATON, *J. Chem. Soc.*, G.-B., 1923, **123**, 173.

à l'ébullition, l'insoluble étant éliminé. Après recristallisation, le produit fond à F. inst. : 222°-223°, avec décomposition lente vers 200°-210°. Rendement inférieur à 1 p. 100 par rapport au dichlorure. Ce point de fusion est sensiblement celui du monoester acétique des quinols (la fusion mélangée donne une dépression de 12°).

Le diester à bas point de fusion ne donne qu'une dépression minime avec son isomère. La grande différence des solubilités ne laisse guère de doute sur la nature de ce corps qui s'altère à l'humidité de l'air en donnant du diquinol, alors que l'isomère à haut point de fusion est plus stable.

Anal. : Calc. p. 100 : C 80,33 H 5,39.
Tr. : 81,57 5,67.

b) **Purification de l'isomère à haut point de fusion.** — Deux traitements au benzène bouillant suffisent à extraire ce corps des sels d'argent. La solution benzénique concentrée livre le diester. Celui-ci recristallisé dans l'acétate d'éthyle donne un produit (F. inst. : 294°-

295°) sans décomposition notable. Le rendement net diester est de l'ordre de 60 p. 100.

Anal. : Calc. p. 100 : C 80,33 H 5,39.
Tr. : 80,1 5,4.

Indice de saponification : Calc. : 250. Tr. : 253.

2° **A partir du quinol** (obtention de l'isomère à haut point de fusion). — 1 g de quinol (F. : 263°) est mis en suspension dans 8 ml d'acide acétique pur, on ajoute le réactif suivant : acide acétique 8 ml, anhydride acétique 10 ml, acide sulfurique à 66° Bé, 0,3 ml. Une forte coloration rouge se développe, le quinol est dissous, le diester cristallise dans le milieu. On agite 10 heures, on filtre, lave et sèche (F. inst. : 294°-295°). Le rendement est de 70 à 80 p. 100. Ce diester, comparé avec celui préparé à partir du dichlorure ne donne aucune dépression à la fusion mélangée.

3° **A partir du monoéther méthylique des quinols.** — Même technique, mais résultats moins nets. Le diester acétique à haut point de fusion se forme à côté du quinol.

Partie expérimentale

Acétoxy-9 hydroxy-10 diphenyl-9.10 dihydroanthracène (III) (C₂₈H₂₂O₃)

1 g de quinol (F. : 263°) est mis en suspension dans 12 ml d'acide acétique anhydre, on ajoute 12 ml du même acide contenant 0,5 ml de H₂SO₄ à 66° Bé ; comme dans la réaction précédente, il se développe une coloration rouge. La réaction se poursuit pendant une vingtaine d'heures, les cristaux sont essorés, lavés et recristallisés dans l'acétone. Le produit fond à F. inst. : 228°-230°. Début de décomposition vers 208°. Il donne aux épreuves de fusion mélangée avec les deux diesters acétiques et avec les deux quinols, des dépressions notables.

Anal. : Calc. p. 100 : C 82,73 H 5,45 O 11,81.
Tr. : 82,4 5,4 0,12.

Indice de saponification : Calc. p. 100 : 137.
Tr. : 136,5.

Le monoester acétique est hydrolysable et sensible aux alcools en présence d'une trace d'acide fort. Dissous dans du méthanol à 0,5 p. 100 de H₂SO₄, il donne en quelques minutes du diéther méthylique (F. : 307°).

L'acide acétique seul n'attaque pas le quinol (F. : 263°) à froid. Mais par chauffage au reflux, le quinol s'altère avec formation de résines et de diphenylanthracène mais il n'a pas été possible de mettre en évidence une isomérisation.

Dipropionyloxy-9.10 diphenyl-9.10 dihydro-9.10 anthracène (C₃₂H₂₈O₄)

Le diester propionique se prépare à partir du dichlorure par action du propionate d'argent en suspension dans l'éther. Même technique que pour le diester acétique à haut point de fusion. Le produit recristallisé dans le benzène fond à F. inst. : 278° avec résinification et commence à se décomposer vers 260°.

Anal. : Calc. p. 100 : C 80,64 H 5,92
Tr. : 80,54 5,32.

Dibenzoyloxy-9.10 diphenyl-9.10 dihydro-9.10 anthracène (II) (C₃₀H₂₆O₄)

1 g de dichlorure et 2 g de benzoate d'argent sont mis en suspension dans 40 ml d'éther anhydre et agités pendant 8 jours à la température ordinaire. Le résidu solide est séparé et traité par le benzène bouillant. La solution benzénique concentrée donne le diester qui doit être recristallisé (F. inst. : 281°-283°) avec décomposition dès 250°-260°. L'aspect de la fusion est caractéristique, la flaque de fusion, limpide, prend une coloration verte fugace et le cuivre du bloc est légèrement attaqué. Cet ester est sensible à la chaleur. Un chauffage de 5 minutes à 110° abaisse son point de fusion de 3°.

Par pyrolyse vers 260° il libère de l'acide benzoïque et il reste une résine brunâtre de laquelle nous n'avons pu extraire aucun produit défini.

Anal. : Calc. p. 100 : C 83,89 H 4,92.
Tr. : 83,4 4,7.

DEUXIÈME PARTIE

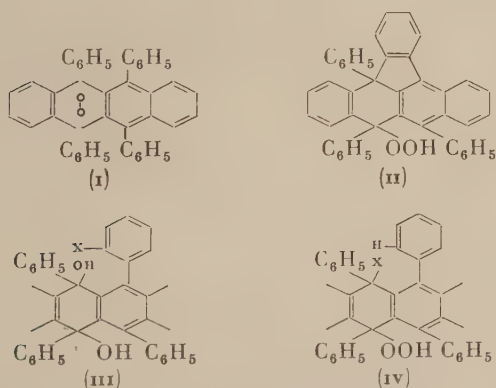
PEROXYDES ET HYDROPEROXYDES MÉSODIPHÉNYLDIHYDROANTHRACÉNIQUES

CHAPITRE PREMIER

PEROXYDES DÉRIVÉS DU PHOTOOXYMÉSODIPHÉNYLANTHRACÈNE

Il existe assez peu de travaux sur les propriétés chimiques des photooxydes. Ils sont de deux ordres. Tout d'abord, une étude de Ch. Dufraisse ⁽⁹⁾ relative à l'hydrogénation catalytique du photooxydiphénylanthracène qui aboutit au diquinol. J. W. Cook ^{(21) (22)} obtient un résultat analogue avec le photooxyde de diméthyl-9.10 benzo-1.2 anthracène. Le photooxy-rubrène (I) peut être réduit partiellement en un mono-oxyde. Il peut subir une isomérisation et donner l'isooxyrubrène ⁽²³⁾.

D'un intérêt plus direct pour nous, sont les deux mémoires suivants : L. Enderlin ⁽²³⁾ constate que le photooxyrubrène (I) peut se transformer en « pseudo-oxyde » sous l'action des acides forts. Il attribue à ce corps une structure de monohydroperoxyde (II) :



Pour expliquer cette transformation, il envisage un intermédiaire hypothétique qui aurait les configurations (III) ou (IV), avec préférence pour (IV). Il y aurait élimination d'une molécule d'hydracide donnant lieu à une cyclisation classique dans la chimie des tétraarylnaphtacènes.

Dans le même ordre d'idée, Ch. Dufraisse ⁽²⁴⁾ étudie l'action des hydracides sur le photooxyanthracène (v). Ici le résultat est différent. Sous l'action de HCl, le photooxyde se transforme en chloranthrone (vi). L'acide bromhydrique agit différemment selon sa concentration. Il donne soit le dibromoanthracène, soit la bromanthrone.

Deux hypothèses étaient envisagées pour expliquer ces réactions. Dans la première, les auteurs admettaient que la molécule d'hydracide coupait le pont oxydique entre l'oxygène et le carbone, pour donner l'hydroperoxyde de dihydrobromanthranyle (vii); celui-ci se déshydratant en bromanthrone (vi). La seconde supposait la rupture du pont entre les deux oxygènes avec formation du monoester hypobromeux (viii) de la dihydroanthrahydroquinone, puis perte de HBr avec passage à l'oxanthrone. Ce dernier produit s'estérifiant ensuite, en bromanthrone et éventuellement en dibromanthracène.

En résumé, dans le cas du photooxyde (I), la réactivité d'un hydrogène du phényle voisin favorise la cyclisation, et rend ainsi très précaire la stabilité du produit intermédiaire. Pour les dérivés d'addition des hydracides au photooxyanthracène (v), ce sont les hydrogènes en méso qui interviennent et favorisent par leur mobilité la déshydratation des hydroperoxydes hypothétiques de dihydrohalogénoanthranyle (vii) ou des esters hypohalogéneux (viii). En partant du photooxyrubrène il se forme un hydroperoxyde (II) avec perte d'halogène, tandis qu'avec le photooxyanthracène toute forme peroxydique a disparu (vi).

Le produit primaire résultant de l'addition de l'hydracide sur le photooxyde n'a donc pas été isolé. Nous avons pensé qu'il pourrait avoir quelque stabilité en l'absence d'hydrogènes réactifs, et avons reconsidéré la question en prenant le photooxydiphénylanthracène (ix) dont

⁽²¹⁾ J. W. COOK, R. H. MARTIN et EM. F. ROE, *Nature*, 1939, **143**, 1020.

⁽²²⁾ J. W. COOK et R. H. MARTIN, *J. Chem. Soc.*, 1940, 1125.

⁽²³⁾ L. ENDERLIN, *Ann. Chim.*, 1938 (II), **10**, 78.

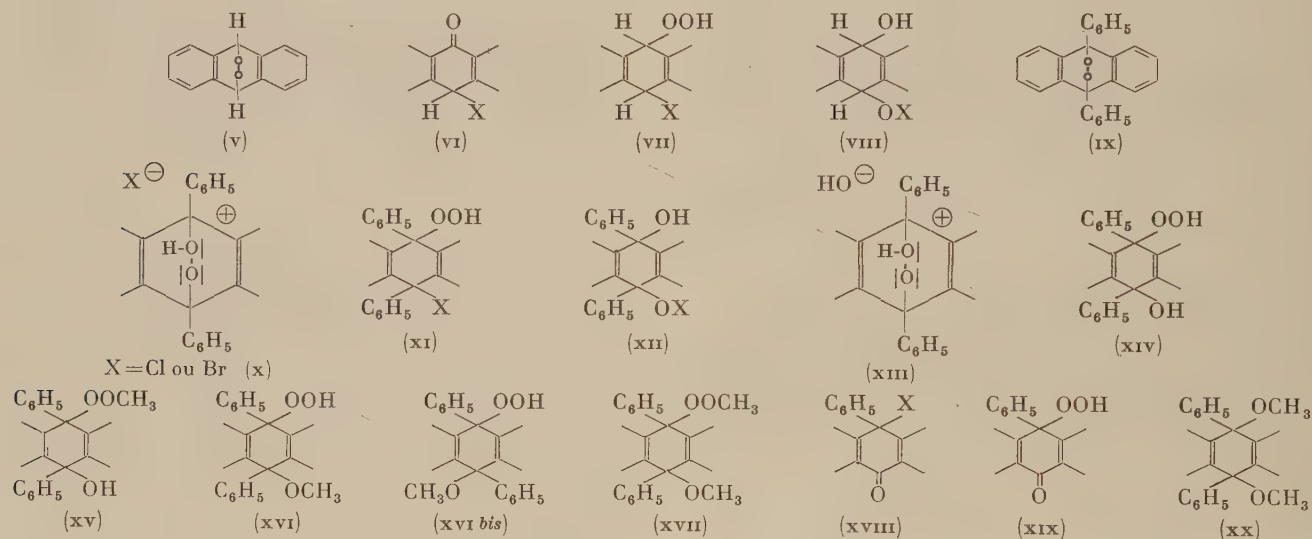
⁽²⁴⁾ Ch. DUFRAISSE et M. GÉRARD, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1937 (5), **4**, 2062.

les positions méso sont bloquées par deux phényles, et qui n'a pas en péri d'aryle cyclisable.

Nous avons effectivement réussi à isoler un corps $C_{26}H_{19}O_2Cl$ par action du gaz HCl ⁽²⁵⁾ sur une solution concentrée de photooxyde dans CS_2 (ix). Les cristaux solvatés (1 molécule de CS_2) peu solubles dans CS_2 se déposent, évitant sans doute une action plus poussée du réactif HCl. En revanche, en milieu chloroformique, c'est la phénylchloranthrone (xviii) qui est seule isolable, le produit primaire probablement trop soluble ne résiste pas à l'action du gaz HCl. Il se forme du phénol, surtout dans ce dernier cas, le gaz HBr agit aussi sur le photooxyde (ix), il donne un dérivé $C_{26}H_{19}O_2Br$, peu stable :

à se décomposer aux environs de 100°. Par pyrolyse lente, sous vide, le produit solvaté dégage de l'oxygène, du gaz chlorhydrique, respectivement 2/3 et 1/3 des quantités théoriques et un peu de chlore libre. Une pyrolyse rapide donne moins d'oxygène, plus de gaz chlorhydrique et de chlore. De telles variations, liées à la rapidité avec laquelle le produit est chauffé, ont été observées dans la décomposition du photooxyde ⁽²⁶⁾. Dans le résidu solide de la pyrogénéation, le diphenylantracène domine à côté de la phénylchloranthrone et du phénol.

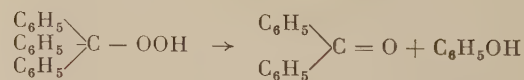
La présence de ces produits dénote une analogie avec l'hydroperoxyde de trityle, dont la pyrolyse donne ⁽²⁷⁾ de la benzophénone et du phénol :



Ces résultats nous ont encouragé à ne faire que quelques essais sur le photooxyanthracène. Nous n'avons pas pu isoler de chlorhydrate.

Les dérivés halogénés du photooxyde possèdent des propriétés oxydantes. Ils donnent un dégagement d'iode, au contact des solutions acétiques d'iodure de potassium, alors que le photooxyde (ix) ne réagit pas dans ces conditions. Nous avons cherché à utiliser cette réaction pour doser le pouvoir oxydant des produits obtenus. Les résultats correspondent à 2 molécules d'iode libérées par molécule du dérivé halogéné. Les deux corps obtenus sont sensibles à l'humidité, le dérivé bromé étant le moins stable.

Sous l'action de la chaleur, le dérivé chloré commence



Toutefois dans le cas du dérivé chloré issu du photooxyde (ix), la réaction normale de destruction des hydroperoxydes est concurrencée par l'aptitude de la structure dihydroanthracénique, à se transformer en structure anthracénique plus stable. Il n'est pas impossible que des molécules perdent simplement HCl pour reconstituer le photooxyde initial, lequel donnerait de l'oxygène et du diphenylantracène. Le gaz chlorhydrique ainsi libéré provoquerait la dégradation en phénylchloranthrone et phénol des molécules restantes.

⁽²⁵⁾ C. PINAZZI, *C. R. Acad. Sci.*, 1947, **225**, 1012.

⁽²⁶⁾ Ch. DUFRAISSE et J. LE BRAS, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1937 (5), 349

⁽²⁷⁾ H. WIELAND et H. MAIER, *Ber.*, 1931, **64**, 1205.

Les réactifs alcalins enlèvent HCl au dérivé chloré et régénèrent le photooxyde avec des rendements élevés. L'acétate d'argent agit sensiblement de la même manière; il conduit au photooxyde, avec formation de AgCl et d'acide acétique. Les alcools attaquent le dérivé chloré. Après de nombreux essais conduisant à des diéthers non peroxydiques (xx) ⁽²⁸⁾ nous avons obtenu deux peroxydes qui seraient les stéréoisomères (xvi) et (xvi bis). Ils se forment à froid, par action du méthanol en grand excès, en présence d'un peu de pyridine. Ces corps manifestent des propriétés oxydantes en libérant l'iode des solutions acétiques d'iodure de potassium. Ils possèdent chacun un hydrogène mobile qui doit appartenir à des groupements oxhydryle ou hydroperoxyde sur carbone méso. Nous avons pensé obtenir un diéther méthylrique qui répondrait à la formule (xvii), quelle que soit l'hypothèse adoptée pour les monoéthers. L'action du sulfate de méthyle, en milieu alcalin, sur les éthers précédents, ne nous a pas donné de résultats nets.

Les dérivés chloré ou bromé perdent leur hydracide par hydrolyse en livrant un corps peroxydique, auquel nous attribuerons l'une ou l'autre des formules isomères (xiii) ou (xiv). Il se forme aussi un peu de diquinol trans. Le même peroxyde est encore obtenu par action de l'eau, sur une solution de photooxyde dans le dioxane, en présence d'acide sulfurique. Soumis à l'action de la chaleur sous vide, il libère environ 3/4 de molécule d'oxygène, soit la moitié de la quantité correspondant aux formules (xiii) ou (xiv) et pas de gaz carbonique. Le résidu contient du diphénylanthracène, un peu d'hydroxyphénylanthrone et de phénol.

Examinons ces résultats afin d'essayer de dégager une configuration acceptable pour ces substances halogénées et leurs dérivés. Nous envisageons trois structures possibles: halohydrate oxonium (x), halogénohydroperoxyde (xi) et hydroxyhypohalite (xii).

La forme oxonium (x) n'est pas à rejeter *a priori*, parce qu'elle explique bien le facile retour au photooxyde (ix) sous l'action des réactifs alcalins. L'halohydrate se formerait par simple addition de la molécule HX, sans modification de la structure endoperoxydique. Le décrochage de HX sous l'action de KOH aurait lieu de la même manière, toujours sans affecter le pont oxydique. La structure (x) rendrait assez bien compte de l'importante émission d'oxygène et de la formation de diphénylanthracène par pyrolyse.

Le corps obtenu par action de l'eau sur (x) donne également une forte proportion d'oxygène. Ces deux décompositions s'apparenteraient plutôt à celle d'un photooxyde, qu'à celle d'un hydroperoxyde. Nous aurons l'occasion plus loin d'étudier la pyrogénéation

d'un bishydroperoxyde et nous verrons qu'il émet moins d'hydrogène avec ses deux fonctions — O — OH que le monohydroperoxyde (xiv). Il nous semble possible de supposer, pour le produit de l'action de l'eau sur (x), une forme oxonium (xiii), dérivée de (x); un ion OH remplaçant un ion X, autrement dit, admettre l'existence d'un hydrate de photooxyde.

Signalons que l'action de HCl régénère le dérivé halogéné, mais ceci est aussi bien un argument en faveur de la structure (ix).

La formation des éthers méthylriques (xv) ou (xvi) cadre beaucoup moins bien avec l'adoption de la structure (x), car il est difficile d'admettre pour ces éthers une structure endocyclique. Pour passer de (x) à (xv) ou (xvi), il faut envisager un réarrangement au cours de la réaction de (x) avec l'alcool.

Toutefois, malgré ces arguments en faveur de la forme oxonium (x), nous ne pensons pas que celle-ci soit à retenir parce que les sels d'oxonium ne sont généralement pas isolables en l'absence d'une structure stabilisante, qui semble faire défaut ici. La forme hydroxyhypohalite (xii) correspondrait au mode de scission de la fonction endoperoxydique par l'hydrogène, tel que l'envisage Ch. Dufraisse ⁽⁹⁾. La molécule d'hydracide HX se glisserait entre les deux oxygènes qu'elle séparerait et saturerait simultanément pour donner (xii). Comme nous l'avons indiqué, cette éventualité n'était pas exclue par les auteurs travaillant sur la structure rubrénique ⁽²⁴⁾. En revanche, L. Enderlin ⁽²³⁾ semble tenir la forme hypohalite pour peu probable. En ce qui concerne le retour au photooxyde (ix) par action des alcalis, la structure (xii) est moins satisfaisante que la (x). L'adoption de la structure (xii) obligerait à prendre pour les éthers méthylriques des formules du type (xv), et pour le produit résultant de l'action de l'eau, la forme hydroxyhydroperoxyde (xiv).

Reste l'hypothèse d'une structure halogénohydroperoxyde (xi), forme qui au point de vue configuration a quelque analogie avec le peroxyde de mésophénylanthranol (xix) récemment décrit ⁽²⁰⁾, mais qui s'en écarte par le mode de formation. Avec cette configuration (xi), le retour au photooxyde (ix) transannulaire s'interprète encore aisément. Il est à noter que cette nouvelle cyclisation s'effectuerait sans action photochimique, montrerait la possibilité d'obtenir des endoperoxydes sans faire appel à la lumière, alors que jusqu'à présent cette formation était uniquement photochimique ⁽³⁰⁾ ⁽³¹⁾ dans cette série. En tout cas, la structure hydroperoxydique (xi) expliquerait très bien l'existence des éthers méthylriques (xvi), de l'hydroxyhydroperoxyde (xiv), ainsi que la formation de petites quantités de phénol et de dérivés de la

⁽²⁸⁾ C. PINAZZI, *C. R. Acad. Sci.*, 1946, **223**, 1150; 1947, 503.

⁽²⁹⁾ Ch. DUFRAISSE, A. ÉTIENNE et J. RIGAUDY, *C. R. Acad. Sci.*, 1948, **226**, 1773.

⁽³⁰⁾ Ch. DUFRAISSE, M. BADOCHÉ et C. L. BUTLER, *C. R. Acad. Sci.*, 1943, **216**, 344.

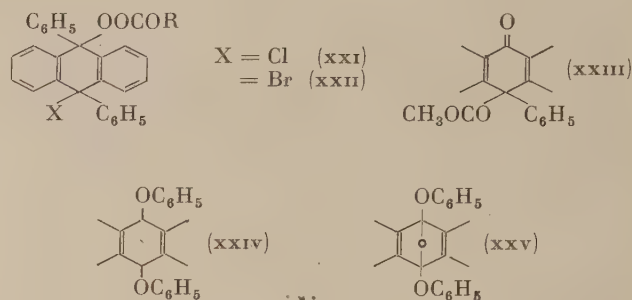
⁽³¹⁾ Ch. DUFRAISSE, J. LE BRAS et A. ALLAIS, *C. R. Acad. Sci.*, 1943, **216**, 383.

phénylanthrone dans les pyrolyses. La quantité importante d'oxygène dégagé serait peut-être moins bien expliquée par la formule (xi), les hydroperoxydes émettant en général, peu d'oxygène (l'hydroperoxyde (xix), libère 8 à 10 p. 100 de son oxygène peroxydique). Toutefois, il existe des exceptions à cette règle, car certains hydroperoxydes aliphatiques signalés par H. Hock ⁽³²⁾ puis par N. A. Milas ⁽³³⁾ en donnent notablement plus. En résumé, l'hypothèse de l'existence de la forme chlorohydroperoxydique (xi) est très séduisante, nous suggérons de l'adopter sous réserves, dans l'état actuel du travail.

Nous avons cherché à développer cette étude et à trouver d'autres arguments en faveur de l'une ou l'autre des formules. Ayant formé des éthers (xv) ou (xvi) par action du méthanol sur (x), nous avons pensé les reproduire en faisant agir le méthanol sur le photooxyde en présence d'un acide fort. Nous avons constamment obtenu le diéther méthylique non peroxydique (xx) ⁽²⁸⁾. L'atome d'oxygène en excès s'élimine sans doute, sous forme d'eau oxygénée, mais les quantités en sont trop faibles pour être décelables, dans les conditions de nos expériences.

Il était intéressant de voir si une telle réaction, transposée dans la série de l'anthracène, ne permettrait pas d'atteindre le diéther méthylique du diquinol à partir du photooxyanthracène. Nous n'avons pas obtenu le diéther envisagé, mais l'anthraquinone avec un rendement de 50 p. 100, ce qui laisse à penser qu'une partie des molécules peroxydiques servirait à oxyder les autres.

L'action des alcools sur le photooxyde ne conduisant pas aux éthers peroxydiques, nous avons cherché à obtenir les éthers hydroperoxydiques (xxi) et (xxii). Les halogénohydroperoxydes étant fragiles, nous risquions de les détruire au cours de l'estérification. Il nous a paru plus avantageux de partir du photooxyde (ix). Nous pouvions prévoir un peroxyde du type (xxi). Ce peroxyde n'a pas pu être isolé, mais les produits obtenus : phénylchloranthrone (xvii) et ester acétique du phénol permettant d'envisager intermédiairement sa formation. La fragilité que lui confère la structure peroxydique non symétrique, et la présence d'un atome de chlore particulièrement actif, rendent son existence précaire. Nous verrons que les diesters symétriques dérivés du bishydroperoxyde réalisé plus loin sont relativement stables. Le réactif « pyridine-chlorure d'acétyle », est sans action sur le photooxyde (ix), le chlorure de benzoyle, seul, l'attaque légèrement à froid :



Nous pouvions supposer que les peroxydes du type (xxii) seraient moins fragiles que ceux du type (xxi), le chlore étant remplacé par un oxhydryle. Il n'en est rien. L'acide ou l'anhydride acétique en présence d'acide sulfurique, attaque le photooxyde en donnant surtout de l'acétoxyphénylanthrone (xxiii). Toutefois, dans des conditions expérimentales particulières (action prolongée d'une faible quantité d'acide acétique en présence d'une trace de H₂SO₄) nous avons pu isoler un corps qui n'est, ni une anthrone, ni le peroxyde envisagé. Sa composition centésimale en ferait un isomère du photooxyde dont il ne possède naturellement pas les caractères.

L'action d'un mélange acide-anhydride acétique en présence d'une trace de H₂SO₄, transforme le photooxyde rapidement cette fois, en un corps ayant les mêmes propriétés et compositions centésimales que le précédent, mais de point de fusion beaucoup plus bas ; dans ce cas il se forme aussi de l'anthrone (xxiii). Il est possible que le corps à bas point de fusion soit identique à une substance de constitution inconnue signalée par A. Kovache ⁽³⁴⁾. Cet auteur, étudiant la réduction du diquinol (F. : 263°) par l'acide formique, isolait à côté de diphenylanthracène un corps ayant la composition du photooxyde, lequel n'avait pas encore été décrit ⁽¹⁾.

Bien que Kovache ait proposé, sous réserve, la formule (ix), il est hors de doute que ce corps ne peut pas être le photooxyde. Dans l'état actuel du travail, nous ne pouvons, ni donner la constitution définitive des deux corps ainsi obtenus, ni affirmer que l'un d'eux est le corps isolé par Kovache. Cependant, il nous semble possible, compte tenu des analyses, de proposer pour ces corps les structures : diphenoxy-9.10 anthracène (xxiv) ou phén oxy-9 phényl-10 endooxy-9.10 anthracène (xxv), deux isomères, non encore décrits du photooxyde (ix).

⁽³²⁾ H. HOCK et S. LANG, *Ber.*, 1944, **77**, 257.

⁽³³⁾ N. A. MILAS et D. M. SURGENOR, *J. Am. Chem. Soc.*, 1946, **68**, 205.

⁽³⁴⁾ A. KOVACHE, *Ann. Chim.*, 1918 (9), **10**, 233.

Partie expérimentale

**Chloro-hydroperoxyde
de mésodiphénylanthracène (XI)
ou chlorhydrate (x) (C₂₆H₁₈O₂Cl)**

On dissout 0,5 g de photooxydiphénylanthracène dans 20 ml de sulfure de carbone anhydre et l'on fait passer dans la solution pendant 10 minutes un courant de gaz chlorhydrique rigoureusement sec. Des cristaux se forment. On abandonne 10 minutes au contact de la solution saturée de HCl. On lave les cristaux avec très peu d'éther anhydre, et on les sèche sous vide à la température ordinaire. Le « chlorhydrate » se présente en cristaux incolores légèrement nacrés. F. inst. : 188°-190° (avec décomposition et bouillonnement). La plaque de fusion a un aspect grisâtre. La corrosion du cuivre du bloc indique la présence d'un chlore très réactif. Chauffé durant 20 minutes à 70°, sous vide, le « chlorhydrate » perd une molécule de CS₂, sans s'altérer de façon appréciable. La température de fusion reste inchangée. Comme le photooxyde (IX), il donne une coloration vert foncé dans l'acide sulfurique concentré.

*Solubilités comparées du « chlorhydrate »
et du photooxyde exprimées en grammes/litre vers 18°.*

	Benzène	Éther	Sulfure de carbone
Photooxyde (IX) . . .	98	9	30
« Chlorhydrate » (x) . .	17	7	5

Le rendement en chlorhydrate désolvaté est de 60 à 70 p. 100. Des essais de recristallisation ont donné des résultats peu encourageants, le produit s'altérant un peu plus à chaque nouvelle manipulation.

Anal. : Calc. p. 100 : C 78,28 H 4,80 Cl 8,88.
Tr. : 78,4 5,0 8,8.

Cette différence de solubilité dans CS₂ permettrait de séparer le « chlorhydrate » du photooxyde. C'est grâce à sa faible solubilité dans CS₂, que le « chlorhydrate » doit d'avoir été isolé. Dans les liqueurs sulfocarboniques de la réaction, il n'y a pratiquement pas de « chlorhydrate », mais de la phénylchloranthrone du phénol et des résines. Si l'on prolonge l'action de HCl, on détruit le chlorhydrate. Dans le chloroforme, où les deux corps (IX) et (x) sont très solubles, le chlorhydrate formé se dégrade vraisemblablement en donnant de la phénylchloranthrone, seule isolable, même pour une action brève de HCl. F. inst. : 165° (avec décomposition). Halochromie rouge dans H₂SO₄.

Anal. : Calc. p. 100 : C 78,81 H 4,27 Cl 11,65.
Tr. : 78 4,5 11,5.

Pyrolyse. — On opère, comme pour les photooxydes. Le « chlorhydrate » (x) de préparation récente et désolvaté est chauffé lentement. A partir de 100°, il jaunit, s'affaisse, et, vers 155° il fond, avec un bouillonnement très vif. On poursuit le chauffage pendant une quinzaine de minutes et laisse la température s'élever jusque vers 220°. Le dégagement gazeux est important entre 160° et 180°.

Le gaz dégagé (1,67 ml environ pour 0,030 g de « chlorhydrate » décomposé) est formé de gaz chlorhydrique (absorbé par l'eau (30 à 40 p. 100) d'oxygène (55 à 65 p. 100 (absorbé au pyrogallol), de chlore (1 à 7 p. 100) fixé par KI et d'un peu de gaz carbonique, 1 à 2 p. 100 (fixé par la potasse). La quantité d'oxygène libre recueilli représente un peu plus de la moitié de l'oxygène que pourrait émettre le photooxyde (IX).

On constate que la vitesse de chauffage, lors de la décomposition, exerce une influence sur les résultats. Il se dégage moins d'oxygène, de gaz chlorhydrique et plus de chlore, lorsque la vitesse augmente. La décomposition commence vers 135° au lieu de 155°. Il n'est pas possible de donner avec précision la quantité de chlore émis, par suite de l'attaque du mercure de la chute. Enfin, il reste au fond de l'ampoule à décomposition, une résine jaunâtre dont on peut extraire du diphénylanthracène. F. inst. : 246°-248° (benzène) (F. inst. du produit de référence : 250°-252°). En opérant sur une quantité suffisante de produit, on peut isoler une petite quantité de phénylchloranthrone (F. inst. : 165°). Ce dernier corps, plus soluble se retrouve avec les résines après séparation de l'hydrocarbure. On peut le caractériser par l'halochromie rouge qu'il donne avec H₂SO₄ concentré. Un piège à neige carbonique arrête un peu de phénol.

**Bromo-hydroperoxyde
de mésodiphénylanthracène (XI)
ou bromhydrate (x) (C₂₆H₁₈O₂Br)**

Une solution sulfocarbonique (18 ml) anhydre de photooxydiphénylanthracène (0,5 g) est soumise pendant 8 minutes à un vif courant de gaz bromhydrique exempt d'humidité et de brome. Dans les dernières minutes, on refroidit la solution vers + 5°, pour favoriser la cristallisation du « bromhydrate » et le préserver de l'action ultérieure de HBr. En fin de réaction la liqueur est rouge acajou. On laisse encore 2 minutes les cristaux au contact de la solution, on les lave avec

très peu d'éther, on les désolvate par chauffage à 60°, pendant 10 minutes sous vide. F. inst. (désolvaté) : 168°-170° avec décomposition. Le rendement est de 5 à 10 p. 100. Le produit s'altère. Au bout de 15 à 20 minutes, on observe que les cristaux, initialement incolores, prennent une teinte jaune-orangé. La faible quantité du produit obtenu et son altérabilité, ne nous ont pas permis d'effectuer l'analyse carbone-hydrogène, mais seulement dosage de l'halogène.

Calc. p. 100 : Br 18,02.

Tr. : 20,0.

**Hydroxy-hydroperoxyde
de mésodiphénylanthracène (xiv)
ou hydrate (xiii) (C₂₆H₂₀O₃)**

0,5 g de chlorhydrate ou de bromhydrate (x) récemment préparé et désolvaté est dissous dans 100 ml d'acétone. On ajoute 100 ml d'eau et 0,5 ml de pyridine. Après une dizaine d'heures, on précipite par un excès d'eau, essore, lave et sèche en exsiccateur. L'« hydrate » brut (xiii) renferme généralement un peu de quinol (F. : 263°) lequel est beaucoup moins soluble dans l'éther. Un traitement à l'éther permet donc d'éliminer le quinol. On recristallise l'« hydrate » de photooxyde à plusieurs reprises dans l'acétone. F. inst. : 228° (décomposition).

Anal. : Calc. p. 100 : X 82,08 H 5,29.
Tr. : 81,2 5,2.

Le produit (xiii) peut encore s'obtenir à partir du photooxyde (ix) : à 0,5 g de photooxyde dans 80 ml de dioxane on ajoute 40 ml d'eau contenant 4 ml d'acide sulfurique concentré. Au bout de 20 à 30 heures, on traite comme précédemment (F. inst. : 228°) avec décomposition. L'« hydrate » (xiii) donne une nette dépression lors de la fusion mélangée avec le photooxyde (ix).

Pyrolyse. — On opère sous vide. Le produit à pyrolyser est chauffé. Vers 197° il fond en bouillonnant. Le chauffage est poursuivi pendant 15 minutes et la température s'élève à 240° en fin d'opération.

Le gaz dégagé (3,05 ml environ, pour 0,059 g de substance décomposée) est formé presque exclusivement d'oxygène (93 à 96 p. 100). Le reste (4 à 7 p. 100) étant un résidu non absorbable. La quantité d'oxygène libérée représente donc, 80 p. 100 de ce que doit émettre le photooxydiphénylanthracène.

Au fond de l'ampoule à décomposition il reste une résine brune renfermant surtout du diphénylanthracène et un peu de phényloxanthrone identifiée par son halochromie rouge. Au-dessus, on observe encore une abondante cristallisation de diphénylanthracène que

l'on purifie par cristallisation dans le benzène (F. inst. : 248°-250°). Le piège à neige carbonique arrête du phénol.

**Méthoxy-9 hydroperoxy-10 diphényl-9.10
dihydro-9.10 anthracène (xvi)
et (xvi bis) (C₂₇H₂₂O₃)**

On introduit 0,5 g de chlorhydrate (x), désolvaté dans 150 ml de méthanol absolu contenant 0,5 ml de pyridine. Après 3 heures de contact on élimine un léger insoluble de diéther méthylique non peroxydique (F. : 307°) et précipite le peroxyde par une lente addition d'eau. On le lave, sèche en exsiccateur et cristallise dans l'éther. F. inst. : 249° (avec décomposition et résinification). Il se décompose lentement à partir de 200°. Rendement : 50 p. 100.

Anal. : Calc. p. 100 : C 82,21 H 5,62.
Tr. : 82,3 5,9.

Dosage d'hydrogène mobile : 1,0 par molécule.

Ce peroxyde est assez stable ; il peut être conservé plusieurs mois. Il oxyde les solutions acétiques d'iodure de potassium. La décomposition thermique vers 220° donne du diphénylanthracène, un peu de méthoxy-phénylanthrone et de phénol.

Le résidu d'aspect résineux obtenu au cours de la purification cristallise dans le mélange éther ordinaire, éther de pétrole. Après plusieurs recristallisations on obtient un produit. F. inst. : 164° (décomposition) ce qui libère facilement l'iode des solutions acétiques d'iodure de potassium.

Anal. : Calc. p. 100 : C 82,21 H 5,62.
Tr. : 82,4 5,7.

Dose d'hydrogène mobile : 1,0 par molécule.

Une action prolongée du méthanol en quantité moindre conduit surtout au diéther méthylique (xx), non peroxydique (F. : 307°).

**Action du méthanol
en présence d'acide sulfurique
sur le photooxyde (ix)**

On dissout 0,2 g de photooxyde à froid, dans 150 ml de méthanol absolu contenant 1,5 ml de H₂SO₄ à 66 Bé. Au bout de plusieurs heures on constate une cristallisation. Les cristaux séparés et purifiés sont identifiés au diéther méthylique (xx) non peroxydique (F. : 307°). Rendement 60 p. 100.

La liqueur réactionnelle, traitée par l'eau, laisse précipiter une petite quantité de produits qui semblent être un mélange de méthoxy-hydroperoxydes (xvi et xvi bis).

En utilisant une moindre quantité de méthanol et en prolongeant la réaction on augmente le rendement en diéther non peroxydique (xx) (F. : 307°).

Action du chlorure d'acétyle sur le photooxyde

A 0,5 g de photooxyde en suspension dans 8 ml de CS₂, on ajoute 0,5 ml de chlorure d'acétyle dilué dans 2 ml de CS₂. On abandonne 10 heures à l'abri de l'humidité. On chasse le solvant et le CH₃COCl. Après deux cristallisations dans l'éther, on obtient des aiguilles de phénylchloranthrone : rendement 50 p. 100. F. inst. : 170°. Halochromie rouge dans H₂SO₄.

Anal. : Calc. p. 100 : C 78,7 H 4,27 Cl 11,6.
Tr. : 78,3 H 4,3 Cl 11,8.

Action de l'acide et de l'anhydride acétique sur le photooxyde en présence d'acide sulfurique

1° 0,5 g de photooxyde est traité par 3 ml d'acide acétique contenant 0,15 ml d'acide sulfurique à 66° Bé. Il apparaît une coloration jaune qui vire au vert. On agite pendant 2 heures. Après recristallisation dans l'acétone on obtient un produit (F. : 197°) identifié à l'acétoxyphénylanthrone. Halochromie rouge dans H₂SO₄.

Anal. : Calc. p. 100 : C 80,48 H 4,87.
Tr. : 80,9 4,5.

2° Avec l'anhydride acétique, on obtient le même résultat que ci-dessus. L'acide ou l'anhydride, seuls et à froid, sont sans action sur le photooxyde (ix).

3° 0,5 g de photooxyde traité par 3 ml d'acide acétique, 1 ml d'anhydride acétique et 0,02 ml de H₂SO₄ à

66° Bé. Après addition de H₂SO₄, le photooxyde se dissout avec apparition d'une coloration brune. On refroidit, après 20 minutes, on sépare un produit qu'on lave à l'eau et cristallise dans l'acétone. Les cristaux sont incolores et se dissolvent dans H₂SO₄, donnant une coloration jaune clair (F. : 170° sans décomposition). Ce produit pourrait être identique à celui de A. Kovache⁽³⁴⁾ (F. : 158°).

Anal. : Calc. p. 100 : C 85,0 H 4,8.

Dans la liqueur réactionnelle, on isole de l'acétoxyphénylanthrone comme précédemment.

4° 0,5 g de photooxyde, 4 ml d'acide acétique et 0,02 ml de H₂SO₄ à 66° Bé sont placés dans un tube scellé et soumis à une agitation prolongée. Le produit prend une coloration beige. Après une semaine, on essore, lave les cristaux, sèche et recristallise dans le benzène. Le produit (F. : 256°) sans décomposition, donne une coloration jaune clair avec H₂SO₄. Il ne saurait être confondu avec le quinol (F. : 263°), par suite d'une dépression à la fusion mélangée.

Anal. : Tr. p. 100 : C 85,9 H 5,3.

Photooxydiphénylanthrène.

Calc. p. 100 : C 86,16 H 5,00.

Hydroxy-9 acétylperoxy-10 diphenyl-9.10 dihydro-9.10 anthracène.

Calc. p. 100 : C 79,60 H 5,25.

Acétoxy-9 acétylperoxy-10.9.10 diphenyl-9.10 dihydro-9.10 anthracène.

Calc. p. 100 : C 77,56 H 5,20.

Les résultats d'analyses rapprochent les deux corps ci-dessus décrits (F. : 170° et F. : 256°) du photooxyde et non des acétylperoxydes envisagés.

CHAPITRE II

BISHYDROPEROXYDE DE MÉSODIPHÉNYLDIHYDROANTHRACÈNE

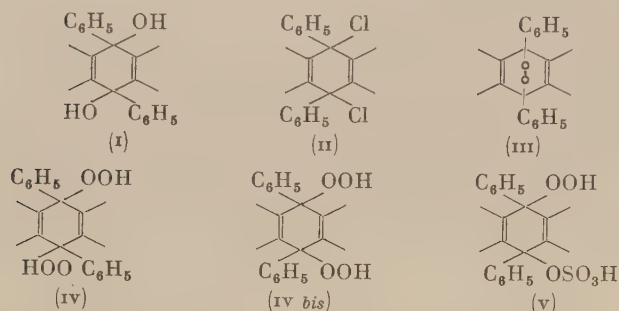
La recherche de réactions d'endocyclisation sur les sommets méso du diphenyldihydroanthracène, nous a amenés à faire de nombreux essais dont certains ont déjà été mentionnés.

Nous avons cherché à réaliser l'endoperoxyde de diphenylanthracène (iii) (1) sans l'aide de réactions photochimiques. Parmi les méthodes de formation des peroxydes, nous avons pensé que l'action de H₂O₂

sur le dichlorure (ii) était la première étape à franchir.

Si une seule molécule d'H₂O₂ intervient, le peroxyde endocyclique (iii) doit se former par remplacement des deux atomes de chlore par le pont oxydique — O — O —. Si deux molécules de H₂O₂ se fixent, les chlores doivent s'échanger contre deux groupes — O — OH et donner le bishydroperoxyde (iv). Cette dernière hypothèse a été confirmée⁽³⁵⁾ :

⁽³⁵⁾ C. PINAZZI, *C. R. Acad. Sci.*, 1948, **226**, 929.



L'eau oxygénée à 25-30 p. 100 donne un mélange de bishydroperoxyde (iv) attendu et du quinol trans (i). La séparation étant malaisée, nous avons amélioré le rendement en peroxyde (70 p. 100), par l'emploi de perhydrol à 80 p. 100, en solution dans le dioxane et en présence de la quantité théorique de pyridine. Avec l'acétone, le bishydroperoxyde (iv) se forme, mais aussi du peroxyde d'acétone. Dans la pyridine pure, la réaction de formation du bishydroperoxyde (iv) est perturbée par l'action de ce solvant sur le dichlorure (ii). Toutefois, il reste difficile d'éviter la formation de petites quantités de quinol.

Le photooxyde (iii) peut aussi donner du bishydroperoxyde (iv) par l'action du perhydrol à 80 p. 100 en présence d'acide sulfurique. Cette réaction procède d'un mécanisme identique à celui de l'ouverture du pont transannulaire par les hydracides. Il se formerait intermédiairement un ester sulfurique peroxydique (v) qui par action de H_2O_2 , donnerait le bishydroperoxyde en régénérant H_2SO_4 . Le quinol (i) lui, ne donne rien d'utilisable dans ces conditions. La réaction en présence de SO_4H_2 semble lente, elle se produit toutefois avec une notable proportion d'acide mais en donnant surtout de l'antraquinone. Il y a sans doute dégradation du bishydroperoxyde formé intermédiairement. Nous avons pensé que l'eau contenue dans le perhydrol utilisé, pouvait gêner la peroxydation dans le cas du quinol. Nous avons remplacé H_2SO_4 par P_2O_5 en quantité calculée pour fixer l'eau, ce qui revient à faire la réaction avec du perhydrol à 100 p. 100 et de l'acide phosphorique. Nous avons alors pu obtenir un peu de bishydroperoxyde.

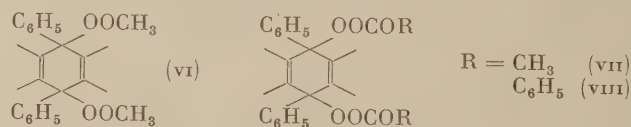
Au cours de la formation de (iv) nous avons isolé une petite quantité d'un produit qui est très probablement son stéréoisomère (iv bis). Il est sensible à la chaleur et se comporte vis-à-vis de H_2SO_4 de la même façon que (ix). Les difficultés d'obtention ne nous ont pas permis une étude plus approfondie.

Nous avons cherché à différencier nettement le bishydroperoxyde du quinol. Ces deux corps qui se forment simultanément se présentent sous des aspects voisins.

Nous avons étudié les propriétés qui permettent de confirmer l'existence du bishydroperoxyde, en particulier l'action de la chaleur et celle de l'acide sulfurique concentré. Le bishydroperoxyde est assez stable à la chaleur jusque vers 125°. Au-dessus, il commence à se décomposer, lentement, puis rapidement vers 200°. Il libère un peu moins de 1/2 molécule d'oxygène et 1/10 de molécule de gaz carbonique par molécule. Il se forme en outre de l'antraquinone, du diphenylantracène et du phénol.

Au sujet de l'émission d'oxygène par les hydroperoxydes nous devons faire état d'un travail de R. Criegee⁽³⁶⁾. Cet auteur montre que les hydroperoxydes libèrent de l'oxygène sous l'action du tétra-acétate de plomb sans effet sur les autres peroxydes (*). Au contact de l'acide sulfurique concentré, le bishydroperoxyde décrépite vivement et donne de l'antraquinone.

Le bishydroperoxyde est doué de fortes propriétés oxydantes. Il libère l'iode des solutions acétiques d'iodure de potassium, dès la température ordinaire, alors que le photooxyde (iii) ne réagit pratiquement pas dans ces conditions. Le bishydroperoxyde attaque lentement les solvants peroxydables tels que l'acétone. Comme la plupart des hydroperoxydes, il semble s'altérer par une conservation prolongée, en donnant un peu de quinol, peut être par une lente hydrolyse due à l'humidité ambiante. Nous avons mis en évidence la mobilité des hydrogènes hydroperoxydiques par l'éthérification et l'estérification :



Le diéther méthylique (vi) est obtenu par action du sulfate de méthyle, à froid, en milieu alcalin. Une action prolongée conduit à la formation du diéther non peroxydique, correspondant au quinol. Les groupements $-O-OH$ sont alors éliminés sous forme de H_2O_2 et remplacés par des méthoxyles.

Enfin, nous avons pensé faire réagir le chlorure de benzyle sur le bishydroperoxyde (iv) dans l'espoir d'obtenir un peroxyde benzylé, mais ces essais n'ont pas donné les résultats attendus.

L'acétylation du bishydroperoxyde se fait par action prolongée, à froid, du réactif chlorure d'acétyl-pyridine en excès de pyridine. Le bis-acétylperoxyde (vii) formé se décompose instantanément et de façon explosive vers 210°, et au bout d'un temps plus ou moins long au-dessous de cette température. Il déflagre vive-

(37) R. CRIEGEE, H. PILZ et H. FLYGARE, *Ber.*, 1939, **72**, 1799.

(*) R. Criegee serait parvenu, à partir du bishydroperoxyde décrit, à reconstituer la structure endoperoxydique (iii), par l'action du tétra-acétate de plomb. Travail non publié, cité dans *Honben-Weyl*, 1952, 3, 61.

ment au contact de l'acide sulfurique concentré en développant une coloration brun rouge et une odeur phénolique.

Le diester benzoïque (VIII) s'obtient en faisant réagir le chlorure de benzoyle sur le bishydroperoxyde. Cet ester se distingue par une solubilité faible. Le rendement est presque quantitatif. Il explose vers 200°. En présence de H_2SO_4 , il déflagre et communique à l'acide une forte coloration brune. Il est à peu près sans action sur les solutions acétiques d'iodure de potassium, sans doute, à cause de son insolubilité. En l'absence de pyridine, les chlorures d'acide ont une action toute différente sur le bishydroperoxyde. Le chlorure d'acétyle en

solution chloroformique ou sulfocarbonique l'attaque à la température ordinaire avec formation d'anthraquinone et de phénol, lequel se transforme partiellement en acétate de phényle. Cette double dégradation rappelle celle mise en évidence (27) dans la pyrolyse de l'hydroperoxyde de trityle et ici même dans la décomposition thermique de (IV).

Le chlorure de benzoyle attaque difficilement le bishydroperoxyde. En essayant de reproduire la précédente dégradation dans les mêmes conditions nous n'avons constaté qu'une faible attaque du peroxyde (IV). Avec une forte proportion de chlorure de benzoyle il se forme des résines et un peu d'anthraquinone.

Partie expérimentale

Dihydroperoxy-9.10 diphenyl-9.10 dihydro-9.10 anthracène (IV) ($C_{26}H_{20}O_4$)

a) **A partir du dichlorure (II).** — 1,5 g de dichlorure sont mis en suspension dans 4 ml de dioxane anhydre exempt de glycol. On prépare le réactif suivant : 4 ml de perhydrol à 80 p. 100 introduits lentement dans 8 ml de dioxane à 0°, puis 0,5 ml de pyridine anhydre. Le remplacement de la pyridine par Na_2CO_3 ou NaOH ne donne pas de bons résultats. Le réactif et la suspension de dichlorure sont maintenus à 0°. Le mélange peroxydant glacial est introduit goutte à goutte dans la suspension agitée. L'addition terminée, on scelle le tube, agite pendant 48 heures. Les cristaux de peroxyde (IV) peu solubles sont essorés sur verre fritté, lavés à l'eau, puis séchés sous vide. On purifie le bishydroperoxyde (IV) par cristallisations dans l'acétone.

Voici à titre d'indication quelques valeurs pour la solubilité du quinol (I) (F. : 263°) et du bishydroperoxyde (IV) (g/litre à 17°).

	Éther	Dioxane	Méthanol	Acétone	Benzène
Quinol (I).	55,5	0,8	4,80	2,45	3
Peroxyde (IV).	30	4,5	17,00	3,5	2

Le bishydroperoxyde (IV) cristallise avec deux molécules d'acétone. Il perd facilement son solvant, sans altération par chauffage à 90° pendant 20 minutes, sous vide. Il fond à F. inst. : 240°-242° avec décomposition et bouillonnement en donnant sur le bloc une flaque résineuse, brunâtre.

La fusion mélangée d'un échantillon de peroxyde (IV) très pur avec le quinol (F. : 263°) donne un abaissement de 15° par rapport au plus bas point de fusion. Une dépression est également observée avec le photooxydiphénylanthracène.

Le bishydroperoxyde se présente également en cristaux incolores prismatiques, rappelant le quinol (F. : 263°) (I), par la coloration brun opaque avec laquelle ils apparaissent au microscope. Ils sont attaqués par l'acide sulfurique concentré avec développement d'une intense coloration verte. Le rendement est de 70 p. 100.

Anal. : Calc. p. 100 : C 78,77 H 5,08.
Tr. : 78,4 4,9.

L'éventuel isomère à bas point de fusion (IV bis) se forme en faible quantité. Il est extrait à partir de la liqueur réactionnelle, par précipitation. Traité par très peu d'acétone, la majeure partie des résines est entraînée. On le dissout ensuite dans le minimum d'éther et laisse cristalliser. Il se forme de gros cristaux qu'on lave à l'acétone et sèche. Le produit ainsi obtenu ne doit pas être considéré comme pur, il contient probablement des traces de peroxyde à haut point de fusion et un peu de résine (F. inst. : 135°-138°, avec bouillonnement). Il donne une coloration vert foncé dans l'acide sulfurique concentré.

b) **A partir du photooxyde (III).** — On dissout 0,5 g de photooxyde (III) dans 10 ml de dioxane. On place le tube dans un mélange réfrigérant, on ajoute goutte à goutte 3 ml de perhydrol à 80 p. 100, un mélange de 2,5 ml de dioxane et 0,12 ml de H_2SO_4 à 66° Bé. On agite pendant 48 heures. On constate la formation d'un abondant précipité cristallin que l'on essore et lave à l'eau, sèche et recristallise deux fois dans l'acétone puis désolvate. F. inst. : 238° (avec décomposition et résinification). Fusion vers 240° en mélange avec le bishydroperoxyde. Le rendement est de l'ordre de 60 p. 100. La même réaction essayée dans l'acétone nous a surtout donné des peroxydes d'acétone et un produit mal défini fondant au-dessous de 170°.

Pyrolyse. — On opère comme pour les photooxydes. Le bishydroperoxyde est chauffé, en dessous de 190°-195°, il n'y a qu'une légère altération, rendue visible par un faible dégagement gazeux et le jaunissement du produit. Vers 200°, il se décompose et fond en bouillonnant. On élève la température vers 240° pendant 15 minutes. Le dégagement gazeux est important entre 210° et 230°. Il reste une résine brune et des cristaux d'antraquinone et de diphénylanthracène.

Le gaz dégagé (3 ml environ pour 0,096 g de produit décomposé) est formé de gaz carbonique (17 à 18 p. 100) et d'oxygène (70 à 75 p. 100), le reste (7 à 12 p. 100) étant un résidu non absorbable. La quantité d'oxygène libre recueillie représente à peu près la moitié de l'oxygène peroxydique libérable de la molécule de bishydroperoxyde. Un piège à neige carbonique arrête le phénol. On recueille en outre de l'antraquinone souillée d'un peu de diphénylanthracène qu'on élimine à l'éther. Le diphénylanthracène se trouve en partie dans les résines. On parvient à en isoler quelques cristaux. F. inst. : 243°-245° (F. inst. du produit de référence : 250°-252°). Par ailleurs, la fluorescence violacée des solutions benzéniques suffirait à la caractériser.

On constate enfin, que la vitesse de chauffage lors de la décomposition exerce une légère influence sur les résultats observés. Un chauffage rapide abaisse la température du début de décomposition et diminue le volume des gaz dégagés.

Bis-(méthylperoxy)-9.10 diphényl-9.10 dihydro-9.10 anthracène (IV) (C₂₈H₂₄O₄)

On traite 0,4 g de bishydroperoxyde (F. inst. : 240°) dans 10 ml de méthanol absolu par 5 ml de sulfate neutre de méthyle mélangé à 5 ml de méthanol. La plus grande partie du peroxyde se dissout. On porte quelques instants vers 80°, laisse refroidir puis ajoute lentement une solution saturée de potasse méthylique de façon à avoir toujours un léger excès de réactif alcalin. A chaque addition de potasse, on constate une coloration jaune qui se dissipe ensuite. La réaction dure environ 4 heures. On traite par l'eau le peroxyde diméthylé qui précipite. On reprend la masse par un peu de méthanol bouillant, lave à l'eau puis à l'acétone. On reprend par 20 ml d'acétone à reflux. Il reste un insoluble identifié au diéther méthylique non peroxydique (F. : 307°) (halochromie bleu foncé caractéristique).

La liqueur acétonique concentrée dépose à froid des cristaux de peroxyde diméthylé impurs. On les redissout à reflux dans une quantité d'acétone légèrement insuffisante, ce qui permet de séparer un peu de diéther non peroxydique, peu soluble.

Après recristallisation dans l'acétone, puis dans le benzène, on obtient le diéther peroxydique. F. inst. : 223°-225° (avec décomposition et bouillonnement). L'halochromie dans l'acide sulfurique est vert foncé. Le rendement en peroxyde purifié est de l'ordre de 24 p. 100.

Anal. : Calc. p. 100 : C 79,25 H 5,67.
Tr. : 79,3 5,8.

Bis-(acétylperoxy)-9.10 diphényl-9.10 dihydro-9.10 anthracène (VII) (C₃₀H₂₄O₆)

On introduit le mélange chlorure d'acétyle 1 ml, pyridine anhydre 12 ml, dans une suspension de 0,4 g de bishydroperoxyde désolvaté (IV) dans 2 ml de pyridine. On scelle le tube, et soumet à une vive agitation pendant 24 heures, à la température ordinaire. Pendant la réaction on observe une coloration rouge-orangé. Le diester peroxydique cristallisé dans le milieu est séparé. La liqueur réactionnelle contient surtout des résines. Rendement 70 à 80 p. 100.

Les cristaux du peroxyde acétylé sont lavés 2 fois avec 6 ml d'acétone bouillant, puis cristallisés dans le benzène. Ce peroxyde, très peu soluble dans la plupart des solvants, n'a pas de point de fusion défini. Il explose instantanément à 210° et présente en cela une forte analogie avec le photooxyanthracène. Au-dessous de 210° il explose au bout d'un temps plus ou moins long.

Au contact de l'acide sulfurique concentré, il se décompose violemment et communique au liquide une vive coloration brun rouge.

Anal. : Calc. p. 100 : C 75,01 H 5,00.
Tr. : 75,1 5,1.

Bis-(benzoylperoxy)-9.10 diphényl-9.10 dihydro-9.10 anthracène (VIII) (C₄₀H₂₈O₆)

On met 0,25 g de bishydroperoxyde (IV) désolvaté en suspension dans 3 ml de pyridine anhydre, puis on ajoute le mélange, chlorure de benzoyle redistillé 3 ml, pyridine 7 ml. La coloration rose du début de la réaction passe ensuite au violet lie-de-vin.

Après 12 à 15 heures d'agitation, on essore le produit cristallisé, lave à la pyridine, à la soude, puis à l'eau et sèche sous vide.

Le produit brut correspond à un rendement quantitatif en peroxyde benzoylé. Celui-ci est lavé par trois fois avec 10 ml de benzène bouillant, puis à l'éther à plusieurs reprises. Ces lavages ne dissolvent pratiquement pas le peroxyde (IX) mais éliminent des traces de chlorure de benzoyle, lequel est assez difficile à éliminer complètement. Rendement 95 p. 100.

La solubilité de ce produit est tellement faible que nous avons dû renoncer à le recristalliser même sur une petite quantité. Il est assez sensible à l'action de la chaleur et se décompose instantanément, de façon explosive, vers 200°, sans qu'il soit possible d'observer un point de fusion. Au contact de l'acide sulfurique concentré il se décompose avec déflagration et apparition d'une coloration rougeâtre.

Anal. : Calc. p. 100 : C 79,47 H 4,66.
Tr. : 79,5 4,9.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

La spectrographie infrarouge

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 21 avril 1949.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

A. CHATELET

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN SARRAILH.

C. PINAZZI

Imprimé avec les *Annales de Chimie*.

Le Gérant : G. MASSON

DÉPÔT LÉGAL : 1962, 3^e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 3888, MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS, PARIS
Printed in France. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. LAVAL, N° 4491. — 9-1962



Thèse publiée par les *ANNALES DE CHIMIE*, 13^e Série, Tome 7, 1962